



日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

CFE333545(3/2)  
022480/2002

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2002年 1月30日

出願番号

Application Number:

特願2002-022480

[ST.10/C]:

[JP2002-022480]

出願人

Applicant(s):

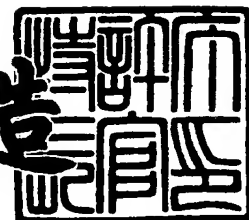
キヤノン株式会社

RECEIVED  
JUN 13 2002  
IC 1700

2002年 3月22日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2002-3019192

【書類名】 特許願

【整理番号】 4626003

【提出日】 平成14年 1月30日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C30B 11/00  
G03F 7/20  
G02B 1/00

【発明の名称】 弗化物結晶の製造方法及び装置

【請求項の数】 17

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

【氏名】 余語 瑞和

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

【氏名】 桑原 鉄夫

【特許出願人】

【識別番号】 000001007

【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100110412

【弁理士】

【氏名又は名称】 藤元 亮輔

【電話番号】 03-3523-1227

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2001- 51935

【出願日】 平成13年 2月27日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 062488

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0010562

【プールの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 弗化物結晶の製造方法及び装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 弗化物の原料を収納すると共に内部を排気する排気機構を有する坩堝を加熱して前記弗化物の原料を脱水する工程と、

前記脱水工程時に前記排気機構により前記坩堝内を排気する工程とを有する前記弗化物の結晶の製造方法。

【請求項 2】 前記坩堝はスカベンジャーを更に収納し、

前記製造方法は、

前記弗化物の原料に含まれる不純物を除去するために前記スカベンジャーを反応させる工程と、

前記反応工程時に前記排気機構による前記坩堝内の排気を行わず前記坩堝を密閉する工程とを更に有する請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】 前記坩堝はスカベンジャーを更に収納し、

前記製造方法は、

前記スカベンジャーが反応することによって生成される生成物を除去する工程と、

前記除去工程時に前記排気機構により前記坩堝内を排気する工程とを更に有する請求項 1 または 2 記載の方法。

【請求項 4】 前記弗化物の原料を融解及び固化あるいは結晶成長させる工程と、

前記融解固化あるいは結晶成長工程時に前記排気機構による前記坩堝内の排気を行わず前記坩堝を密閉する工程とを更に有する請求項 1 から 3 のいずれか一項記載の方法。

【請求項 5】 前記排気機構は、前記坩堝上部の開閉可能な蓋である請求項 1 から 4 のいずれか一項記載の方法。

【請求項 6】 前記蓋は、前記蓋の開閉機構から分離できることを特徴とする請求項 5 記載の方法。

【請求項 7】 弗化物の原料を収納して内部を排気する排気機構を有する坩

堀を収納する処理チャンバーの真空度を検出する工程と、

前記検出された真空度に基づいて前記排気機構による排気を制御する工程とを有する前記弗化物の結晶の製造方法。

【請求項 8】 前記排気機構は、前記坩堝上部の開閉可能な蓋である請求項 7 記載の方法。

【請求項 9】 前記蓋は、前記蓋の開閉機構から分離できることを特徴とする請求項 8 記載の方法。

【請求項 10】 弗化物結晶を製造するための処理チャンバーと、  
前記処理チャンバーの圧力を検出する圧力検出部と、  
前記処理チャンバーに収納され、前記弗化物の原料を収納すると共に内部を排気する排気機構を有する坩堝と、

前記圧力検出部が検出した前記処理チャンバー内の圧力に基づいて前記排気機構による排気を制御する制御部とを有する結晶製造装置。

【請求項 11】 前記排気機構は、前記坩堝上部の開閉可能な蓋である請求項 10 記載の装置。

【請求項 12】 前記蓋は、前記蓋の開閉機構から分離できることを特徴とする請求項 11 記載の装置。

【請求項 13】 請求項 10 から 12 のいずれか一項記載の製造装置によって製造された前記弗化物の結晶を利用して製造される光学素子。

【請求項 14】 レンズ、回折格子、光学膜体及びそれらの複合体の一である請求項 13 記載の光学素子。

【請求項 15】 紫外光、遠紫外光及び真空紫外光を露光光として利用し、当該露光光を、請求項 14 記載の光学素子を含む光学系を介して被処理体に照射して当該被処理体を露光する露光装置。

【請求項 16】 請求項 15 記載の露光装置を用いて前記被処理体を投影露光する工程と、

前記投影露光された前記被処理体に所定のプロセスを行う工程とを有するデバイス製造方法。

【請求項 17】 請求項 16 記載の露光装置を用いて投影露光された被処理

体より製造されるデバイス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、真空紫外域から遠赤外域までの広い波長範囲から選ばれた所定の波長の光のために用いられる各種光学素子、レンズ、窓材、プリズム等に好適である弗化物結晶を製造するための製造方法及び装置に係る。特に、エキシマレーザー用の光学部品（又は光学素子）として好適な弗化物結晶を製造するための製造方法及び装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

エキシマレーザーは、紫外域で発振する唯一の高出力レーザーとして注目されており、電子産業や化学産業やエネルギー産業において応用が期待されている。具体的には金属、樹脂、ガラス、セラミックス、半導体等の加工や化学反応等に利用されている。エキシマレーザー光の中でもArFレーザーやF<sub>2</sub>レーザーはそれぞれ波長が193nmの光、又は、157nmといった真空紫外域と呼ばれる波長域の光であり、光学系にはこうした波長域の光の透過率が高いものを用いなければならない。例えば、弗化カルシウム（蛍石）、弗化バリウム、弗化マグネシウムなどの結晶が挙げられる。

【0003】

ここで、従来の弗化物結晶の製造方法を弗化カルシウムを例にとって説明する。

【0004】

赤外から可視域で使用される結晶の場合は、原料として天然に産する安価な蛍石原石を使用する。紫外あるいは真空紫外域で使用する結晶の場合は、天然の蛍石原料を用いると、不純物が多いために紫外あるいは真空紫外域で吸収が生じてしまう。このため、化学合成で作られた高純度の粉体原料を使用する。

【0005】

この原料の嵩密度を上げ、原料中の不純物を除去するために、原料を熔融して

精製する工程が必要となる。この精製工程においては、原料が水分等と反応して生成した酸化物や原料中の不純物を除去するために、金属の弗化物であるスカベンジャーを原料に加えなければならない。例えば、弗化物結晶が弗化カルシウム、スカベンジャーが固体の  $ZnF_2$  の場合、原料が水分と反応して生成した  $CaO$  は  $ZnF_2$  と反応して  $CaF_2$  となり、スカベンジャーは  $ZnO$  となって原料溶融時に蒸発する。

## 【 0 0 0 6 】

精製工程によって作られた弗化物結晶のブロックを 2 次原料として最終的な結晶を製造した場合、透過特性等の光学性能の非常に優れた弗化物の単結晶が得られることが期待される。それには精製工程によって作られた弗化物結晶のブロックを溶融した後、 $0.1 \sim 5 \text{ mm/H}$  程度の速度で育成用坩堝を引き下げることにより、坩堝の下部から徐々に結晶成長させて弗化カルシウム単結晶を得る（単結晶育成工程）。

この単結晶育成工程の場合でも、精製工程で作られた弗化物結晶の表面には水分が付着しており、結晶と反応して  $CaO$  を生成してしまう。このため、精製工程と同様にスカベンジャー（ $ZnF_2$  など）を添加することが行なわれている。スカベンジャーの作用は精製工程と同様で、原料が水分と反応して生成した  $CaO$  は  $ZnF_2$  と反応して  $CaF_2$  となり、スカベンジャーは  $ZnO$  となって原料溶融時に蒸発する。

## 【 0 0 0 7 】

ところで製造工程に関して、公開特許 2 0 0 0 年第 1 9 1 3 2 2 号公報には、スカベンジャーを添加した弗化物原料を融解する加熱工程中において、弗化物原料を収納する室内のガスが室外に放出されやすくすることにより、室内中の一酸化炭素等の生成物や気化したスカベンジャーが原料中に取り込まれないようにするという開示がある。

## 【 0 0 0 8 】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかし、前記公報のように、加熱工程中において室内中のガスが室外に放出されやすくするだけでは、弗化物中の不純物を十分に取り除くことが出来ない可能性

がある。

また、室中の温度に応じて室内中の雰囲気を変えるだけでは、例えば空気中に含まれる水分の割合が季節によって異なることにより、常に所望の特性の弗化物を得ることが出来ない可能性がある。

【 0 0 0 9 】

本発明は、かかる上記従来の問題に鑑みてなされたもので、その目的は、特に短波長で高出力の光を長期間繰り返し照射した場合であっても、透過率特性が劣化し難い弗化物結晶を製造するための、弗化物結晶の製造方法及び装置を提供することにある。

【 0 0 1 0 】

また、別の目的は、弗化物原料の蒸発を抑制して弗化物結晶の収率を上げることにより、原料単価が高価な物であっても製造コストを押さえることができ、更に、産業廃棄物の放出を削減できる弗化物結晶の製造方法及び装置を提供することにある。

【 0 0 1 1 】

また、別の目的は、弗化物原料や炉内にあらかじめ付着する水分量が、季節や材料の製造ロットの違いなどで変動しても、安定した脱水状態を実現して精製品や最終的な結晶の良品率を高くできる、汎用性に富んだ弗化物結晶の製造方法及び装置を提供することにある。

【 0 0 1 2 】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するための本発明の弗化物結晶の製造方法としては、弗化物の精製方法と弗化物単結晶の製造方法（単結晶育成方法）のいずれをも含めることができる。

【 0 0 1 3 】

上記目的を達成するために、本発明の一側面としての弗化物結晶の製造方法は、弗化物の原料を収納すると共に開閉可能な蓋を有する坩堝を加熱して前記弗化物の原料を脱水する工程と、前記脱水工程時に前記坩堝の蓋を開口して前記坩堝内を排気する工程とを有する。かかる方法によれば脱水工程時に蓋を開口して排



気するので脱水の効率が高まる。前記坩堝はスカベンジャーを更に収納し、前記製造方法は、前記原料に含まれる不純物を除去するために前記スカベンジャーを反応させる工程と、前記反応工程時に前記坩堝の蓋を閉口して前記坩堝を密閉する工程とを更に有してもよい。かかる方法は、坩堝を密閉することによりスカベンジャーが蒸発して減少することを防止することができる。また、密閉により反応自身も促進する。前記製造方法は、前記スカベンジャーが反応することによって生成される生成物を除去する工程と、前記除去工程時に前記坩堝の蓋を開口して前記坩堝内を排気する工程とを更に有してもよい。これにより、蓋を開口して排気するので気化した生成物の除去の効率が高まり、原料や炉内に付着している有害な水分や有害なスカベンジ反応物（弗化物原料とスカベンジャーとの反応生成）を坩堝外に除去することができる。前記製造方法は、前記弗化物の原料を融解及び固化する工程、あるいは前記弗化物の原料を融解後に坩堝を徐々に引き下げて結晶成長させる工程を有し、前記融解固化工程あるいは融解して結晶成長させる工程時に前記坩堝の蓋を閉口して前記坩堝を密閉する工程とを更に有してもよい。かかる方法は、坩堝を密閉することにより融解固化工程における弗化物結晶成分の蒸発減少を防止することができる。

更に、本発明の別の側面として、前記坩堝の蓋を開閉させる機構と前記坩堝の蓋とが必要に応じて分離できる構成になっている。このため、前記坩堝を引き下げて結晶成長させる工程時に、前記坩堝の蓋を蓋開閉機構からあらかじめ分離しておくことで、前記坩堝の蓋を閉口したまま比較的長い距離にわたって坩堝の引き下げを行なうことができる。

#### 【 0 0 1 4 】

本発明の別の側面としての弗化物結晶の製造方法は、弗化物の原料を収納して開閉可能な蓋を有する坩堝を収納する処理チャンバーの真空度を検出する工程と、前記検出された真空度に基づいて前記坩堝の蓋の開閉を制御する工程とを有する。かかる方法によれば、蓋の開閉は真空度に基づいて制御されるので、脱水状態などの製造工程の進行状況に合わせて蓋を開閉することができる。

#### 【 0 0 1 5 】

本発明の別の側面としての製造装置は、弗化物結晶を製造するための処理チャ

ンバーと、前記処理チャンバーの圧力を検出する圧力検出部と、前記処理チャンバーに収納され、前記弗化物の原料を収納すると共に開閉可能な蓋を有する坩堝と、前記圧力検出部が検出した前記処理チャンバー内の圧力に基づいて前記坩堝の蓋の開閉を制御する制御部とを有する。かかる製造装置は、制御部が処理チャンバー内の圧力に基づいて坩堝の蓋の開閉を制御するので、製造工程の進行に基づいて蓋の開閉を制御することができる。

【0016】

また、本発明の別の側面としての光学素子は、かかる製造装置によって製造される弗化物の結晶から製造される。上述の光学素子は、レンズ、回折格子、光学膜体及びそれらの複合体、例えば、レンズ、マルチレンズ、レンズアレイ、レンチキュラーレンズ、ハエの目レンズ、非球面レンズ、回折格子、バイナリーオプティックス素子及びそれらの複合体を含む。また、光学素子は、単体のレンズ等に加えて（例えば、フォーカス制御用の）光センサーなどを含む。

【0017】

本発明の更に別の側面としての露光装置は、紫外光、遠紫外光及び真空紫外光を露光光として利用し、当該露光光を光学系を介して被処理体に照射して当該被処理体を露光する露光装置であって、前記光学系は上述の光学素子を含む。かかる露光装置も光学素子と同様の作用を奏する。

【0018】

本発明の更に別の側面としてのデバイス製造方法は、上述の露光装置を用いて被処理体を投影露光する工程と、前記投影露光された被処理体に所定のプロセスを行う工程とを有する。上述の露光装置の作用と同様の作用を奏するデバイス製造方法の請求項は、中間及び最終結果物であるデバイス自体にもその効力が及ぶ。また、かかるデバイスは、LSIやVLSIなどの半導体チップ、CCD、LCD、磁気センサー、薄膜磁気ヘッドなどを含む。

【0019】

【発明の実施の形態】

図1に本発明の実施形態の一つについて、弗化物の精製方法及び弗化物結晶の製造方法のフローチャートを示す。

## 【0020】

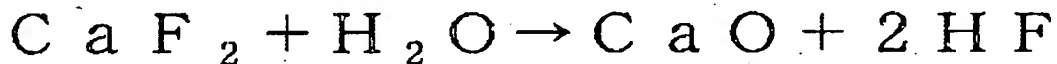
(原料調合工程 S 1 1) 弗化物原料にスカベンジャーを添加して十分に混合する。スカベンジャーの添加量は、原料の 0.02mol%以上、2mol%以下とする。弗化物の原料は、弗化カルシウム、弗化バリウム、弗化マグネシウム等を使用する。固体スカベンジャーとして用いられる弗化物は、弗化亜鉛、弗化マンガン、弗化鉛、弗化ビスマス、弗化ナトリウム、弗化リチウムなどが望ましい。

## 【0021】

ここで、例えば弗化亜鉛スカベンジャーは次の化学式 2 に従って、水分の存在により発生した酸化カルシウム（化学式 1）を弗化カルシウムに変える。生成した酸化亜鉛は化学式 3 に従って還元されて、一酸化炭素ガス（もしくは炭酸ガス）を発生する。こうして、弗化カルシウムの酸化が防止される。以上が、スカベンジ反応（スカベンジャーによる不純物除去反応）として知られているものである。

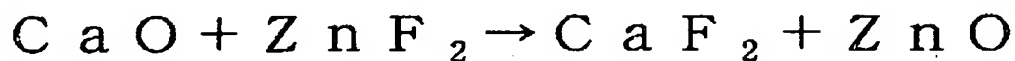
## 【0022】

【化 1】



## 【0023】

【化 2】



## 【0024】

【化 3】



【0025】

(精製工程 S 1 2) スカベンジャーを添加・混合した弗化物原料を図 4 に示す精製炉の坩堝の中にいれる。なお、図 4 において、3 0 1 は精製炉のチャンバーであり、真空排気系 3 1 2 に接続されている。3 0 2 は断熱材、3 0 3 はヒーター、3 0 4 は原料を収容する室としての坩堝、3 0 5 は弗化物原料である。3 0 6 は坩堝を上下させる機構に接続されている。坩堝には蓋 3 0 7 が設けられていて、精製炉の上部に蓋を上下させる機構 3 0 8 があり、これによって蓋の開閉ができるようになっている。図 4 において蓋を開いた状態を実線で、閉じた状態は破線で示した。また、3 0 9 はチャンバー内の真空度を測定するための真空計である。測定された真空度は制御部 3 1 1 に送信され、制御部 3 1 1 はかかる結果に基づいて坩堝 3 0 4 の蓋 3 0 7 を開閉する蓋上下機構 3 0 8 を信号線 3 1 0 を通して制御する。坩堝 3 0 4 の温度は熱電対 3 1 3 によって測定され、制御部 3 1 1 に通知される。

【0026】

(脱水工程 S 2 1) 本実施形態においては、初めに、制御部 3 1 1 は坩堝 3 0 4 の蓋 3 0 7 を開口するように機構 3 0 8 を制御する。次いで、制御部 3 1 1 は、真空排気系 3 1 2 を制御して排気を開始して、真空計 3 0 9 が所定の真空度に達したことを検出した後でヒーター 3 0 3 を通電して坩堝 3 0 4 を加熱する。弗化物原料や坩堝 3 0 4 に吸着する水分はおよそ 1 0 0 ~ 3 0 0 ℃ の間に脱水されるため、3 0 0 ℃ かそれ以下の温度までは加熱の速度を緩やかにするか、1 0 0 ~ 3 0 0 ℃ の間の適当な温度で長時間保持するようにする。この処理は脱水がかなり進行した段階を真空計 3 0 9 でモニターする。真空計 3 0 9 では真空度が安定しているかどうかをモニターする。

【0027】

(スカベンジ反応工程 S 2 2) 次に、真空計 3 0 9 により所定の圧力に達し

たことが検出されると、制御部 3 1 1 は、機構 3 0 8 を制御して坩堝 3 0 4 の蓋 3 0 7 を閉口し、更に坩堝 3 0 4 を加熱する。スカベンジ反応を十分に促進するため、反応が進む温度帯では原料を加熱する速度を緩やかにするか、あるいは適当な温度で長時間保持するようにする。

## 【 0 0 2 8 】

(スカベンジ反応生成物除去工程 S 2 3) スカベンジ反応が十分進行し、真空計 3 0 9 により所定の圧力に達したことが検出されたら、制御部 3 1 1 は、機構 3 0 8 を制御して再び坩堝 3 0 4 の蓋 3 0 7 を開口する。そして、原料が完全に融解するように加熱を続ける。ここでもスカベンジ反応生成物や残留スカベンジャーのガスが減少して真空度が安定するのを待つ。ここでの目的は、弗化物原料の蒸発をできるだけ少なくして、しかも坩堝 3 0 4 外にスカベンジ反応生成物や残留スカベンジャーを除去することである。

## 【 0 0 2 9 】

(弗化物原料融解、固化工程 S 2 4) 真空計 3 0 9 により所定の圧力に達したことが検出されると、制御部 3 1 1 は、機構 3 0 8 を制御して再び坩堝 3 0 4 の蓋 3 0 7 を閉口する。融解した弗化物を徐冷して、固化させる。なお、徐冷の際、坩堝 3 0 4 を引き下げると不純物の除去は一層向上する。この工程で得られた弗化物は、不純物を除去して高密度を大きくすることが目的であるから、粒界が存在する結晶であってもよいため精密な温度管理は必要としない。こうして得られた結晶のうち特に上部、即ち経時的に最後に結晶化した部分を除去する。この部分は不純物が集まりやすいので、この除去作業によって特性に悪影響を与える不純物を除去する。

## 【 0 0 3 0 】

(単結晶成長工程 S 1 3) 精製した結晶を 2 次原料として、図 7 に示す結晶成長炉において弗化カルシウムの単結晶を成長させる。成長方法は結晶の大きさや使用目的に応じて適当な方法を選択するが、例えば、ブリッジマン法を用いて坩堝を徐々に引き下げ冷却して単結晶を成長させることができる。単結晶成長工程においても 2 次原料にスカベンジャーを添加するが、スカベンジャーの添加量は、原料の 0. 0 0 2 m o l % 以上、2 m o l % 以下とする。添加量が精製工程

のとき（工程 S 1 1）より少ないのは、結晶成長で使用する 2 次原料はブロック状の結晶であるため、精製工程で使用する粉末原料に比べて原料に付着する水分量が少なめであることによる。固体スカベンジャーとして用いられる弗化物は精製工程と同様に、弗化亜鉛、弗化マンガ、弗化鉛、弗化ビスマス、弗化ナトリウム、弗化リチウムなどが望ましい。スカベンジ反応（スカベンジャーによる不純物除去反応）の作用は、前述の精製工程のときと同様なので説明は省略する。

スカベンジャーを添加・混合した弗化物原料を図 7 に示す結晶成長炉の坩堝の中にいれる。なお、図 7 において、5 0 1 は結晶成長炉のチャンバーであり、真空排気系 5 1 2 に接続されている。5 0 2 は断熱材、5 0 3 はヒーター、5 0 4 は原料を収容する室としての坩堝、5 0 5 は弗化物原料である。5 0 6 は坩堝を上下させるとともに、鉛直軸まわりに回転させる機構に接続されている。坩堝には蓋 5 1 6 が設けられていて、精製炉の上部に蓋を上下させる機構 5 0 8 があり蓋開閉シャフト（鉛直部）5 1 4 が取り付けられている。蓋開閉シャフト（鉛直部）の下端には水平部 5 1 5 が設けられていて、水平部で蓋 5 1 6 を引っ掛けて吊り下げた状態で、開閉シャフト全体を上下させることで蓋の開閉ができるようになっている。従って、坩堝蓋 5 1 6 が閉じた状態とは、蓋を吊り下げるのを止めて蓋が坩堝に乗っているか、蓋を坩堝に押さえつけた状態に相当する。また、蓋 5 1 6 が開口した状態は、蓋が吊り下げられて坩堝の上方に持ち上げられた状態である。図 7 では、蓋を開いた状態を示している。

#### 【 0 0 3 1 】

図 8 には、蓋を斜め上方から眺めた様子が示されている。蓋の上部には吊り下げ部 5 1 7 が設けられている。閉じている状態の蓋を開口するには、初めに切り欠き部 5 1 8 に蓋開閉シャフトの水平部 5 1 5 を挿入した後、坩堝を 9 0° 回転させて開閉シャフトの水平部 5 1 5 が切り欠き部 5 1 8 にひっかかる位置にする。次に開閉シャフトを上を移動させることで蓋 5 1 6 が開口する。

#### 【 0 0 3 2 】

次に、開口している蓋を閉じるには、蓋開閉シャフト 5 1 4 を下方に移動して、蓋が坩堝に乗る状態にすればよい。蓋開閉シャフトを更に下方に移動しようとするので、蓋開閉シャフトの水平部 5 1 5 で蓋を坩堝に押さえつけることも可

能である。また、本発明の特徴でもあるが、後述の坩堝引き下げによる結晶成長工程 S 3 4 では、蓋 5 1 6 を閉じた状態にして、融解した弗化物原料 5 0 5 の蒸発損失を防止するようにしている。このとき、蓋を閉じたままで比較的長い距離にわたって坩堝を引き下げられるようにするには次のようにする。

#### 【 0 0 3 3 】

前述のように、蓋開閉シャフト 5 1 4 を下方に移動して、蓋 5 1 6 が坩堝に乗る状態にする。次に、蓋開閉シャフトの水平部 5 1 5 が蓋吊り下げ部 5 1 7 に引っかかっていない状態で、坩堝を 9 0 ° 回転させた後、蓋開閉シャフトを上方に動かして水平部 5 1 5 を蓋から抜き取る。こうすることで、蓋 5 1 6 と蓋開閉シャフト 5 1 4 とが分離された状態になる。この後で坩堝を引き下げれば、蓋を閉口したままで、比較的長い距離にわたって坩堝を引き下げることが可能になる。

5 0 9 はチャンバー内の真空度を測定するための真空計である。測定された真空度は制御部 5 1 1 に送信され、制御部 5 1 1 はかかる結果に基づいて坩堝の蓋を開閉する蓋上下機構 5 0 8 を信号線 5 1 0 を通して制御する。坩堝 5 0 4 の温度は熱電対 5 1 3 によって測定され、制御部 5 1 1 に通知される。

#### 【 0 0 3 4 】

(脱水工程 S 3 1) 本実施形態においては、初めに、制御部 5 1 1 は坩堝 5 0 4 の蓋 5 1 6 を開口するように機構 5 0 8 を制御する。次いで、制御部 5 1 1 は、真空排気系 5 1 2 を制御して排気を開始して、真空計 5 0 9 が所定の真空度に達したことを検出した後でヒーター 5 0 3 を通電して坩堝 5 0 4 を加熱する。弗化物原料や坩堝 5 0 4 に吸着する水分はおよそ 1 0 0 ~ 3 0 0 ° C の間に脱水されるため、3 0 0 ° C かそれ以下の温度までは加熱の速度を緩やかにするか、1 0 0 ~ 3 0 0 ° C の間の適当な温度で長時間保持するようにする。この処理は脱水がかなり進行した段階を真空計 5 0 9 でモニターする。真空計 5 0 9 では真空度が安定しているかどうかをモニターする。

#### 【 0 0 3 5 】

(スカベンジ反応工程 S 3 2) 次に、真空計 5 0 9 により所定の圧力に達したことが検出されると、制御部 5 1 1 は、機構 5 0 8 を制御して坩堝 5 0 4 の蓋 5 1 6 を閉口し、更に坩堝 5 0 4 を加熱する。スカベンジ反応を十分に促進する

ため、反応が進む温度帯では原料を加熱する速度を緩やかにするか、あるいは適当な温度で長時間保持するようにする。

## 【 0 0 3 6 】

（スカベンジ反応生成物除去工程 S 3 3） スカベンジ反応が十分進行し、真空計 5 0 9 により所定の圧力に達したことが検出されたら、制御部 5 1 1 は、機構 5 0 8 を制御して再び坩堝 5 0 4 の蓋 5 1 6 を開口する。そして、原料が完全に融解するように加熱を続ける。ここでもスカベンジ反応生成物や残留スカベンジャーのガスが減少して真空度が安定するのを待つ。ここでの目的は、弗化物原料の蒸発をできるだけ少なくして、しかも坩堝 5 0 4 の外にスカベンジ反応生成物や残留スカベンジャーを除去することである。

## 【 0 0 3 7 】

（弗化物原料融解、結晶成長工程 S 3 4） 真空計 5 0 9 により所定の圧力に達したことが検出されると、制御部 5 1 1 は、機構 5 0 8 を制御して再び坩堝 5 0 4 の蓋 5 1 6 を閉口する。それには前述のように、蓋開閉シャフト 5 1 4 を下方に移動して、蓋 5 1 6 が坩堝に乗る状態にする。次に、開閉シャフトの水平部 5 1 5 が蓋吊り下げ部 5 1 7 に引っかかっていない状態で、坩堝を 9 0 ° 回転させた後、開閉シャフトを上方に動かして水平部 5 1 5 を蓋から抜き取る。こうすることで、蓋 5 1 6 と蓋開閉シャフト 5 1 4 とが分離された状態になる。この後で坩堝を引き下げれば、比較的長い距離にわたって蓋を閉口したままで坩堝を引き下げることが可能になる。坩堝の引き下げ速度（降下速度）は例えば 0. 1 ～ 5 mm / H の範囲で設定する。

## 【 0 0 3 8 】

（アニール工程 S 1 4） 続いて、結晶成長した弗化物単結晶を図示しないアニール炉で熱処理して複屈折を低減する。

## 【 0 0 3 9 】

（成形加工 S 1 5） その後は、必要とされる光学部品（又は光学素子）の形状に切断、研磨等の方法で成形加工する。光学素子は、レンズ、回折格子、光学膜体及びそれらの複合体、例えば、レンズ、マルチレンズ、レンズアレイ、レンチキュラーレンズ、ハエの目レンズ、非球面レンズ、回折格子、バイナリーオブ



ティックス素子及びそれらの複合体を含む。また、光学素子は、単体のレンズ等に加えて（例えば、フォーカス制御用の）光センサーなどを含む。必要に応じて、反射防止膜を弗化物結晶の光学物品表面に設けるとよい。反射防止膜としては、弗化マグネシウムや酸化アルミニウム、酸化タンタルが好適に用いられ、これらは抵抗加熱による蒸着や電子ビーム蒸着やスパッタリングなどで形成できる。必要とされる光学物品の形状（凸レンズ、凹レンズ、円盤状、板状等）に成形加工するための研磨加工においては、 $\text{CaF}_2$ 結晶内の転位密度が小さいことにより部分的な面精度の低下は非常に小さく許容値以下で高精度の加工が可能である。

本実施形態によれば、炉内雰囲気の真空度をモニターし、その結果を用いて坩堝の蓋の開閉のタイミングを決定することによって、脱水状態などの製造工程の進行状況に合わせて蓋を開閉することができる。

#### 【0040】

また、本実施形態によれば、弗化物原料が精製処理において融解固化するまでの各段階で坩堝の蓋を開閉することによって、原料や炉内に付着している有害な水分や有害なスカベンジ反応物を坩堝外に除去できる。この一方で、弗化物結晶成分の蒸発減少を防止できるようになる。

#### 【0041】

また、本実施形態によれば、弗化物原料を融解した後、坩堝引き下げによって単結晶育成するまでの各段階で坩堝の蓋を開閉することによって、原料や炉内に付着している有害な水分や有害なスカベンジ反応物を坩堝外に除去できる。特に、坩堝の蓋を蓋開閉機構から分離することができるため、坩堝の蓋を閉口したまま比較的長い距離にわたって坩堝の引き下げを行なうことができる。こうして、結晶成長中の結晶成分の蒸発減少を防止できるようになる。

#### 【0042】

この結果、エキシマレーザーなどの短波長で高出力の光を長期間繰り返し照射した場合であっても、透過率特性が劣化し難い弗化物結晶を製造するための、弗化物の精製方法が提供できるようになる。

#### 【0043】

また、原料単価が高価な弗化物原料の蒸発が過剰にならないように抑制して、製造コストを抑えることができ、更に、産業廃棄物の放出を削減できる方法が提供できるようになる。

## 【 0 0 4 4 】

また、弗化物原料や炉内にあらかじめ付着する水分量が、季節や材料の製造ロットの違いなどで変動しても、安定した脱水状態を実現して、精製品や最終的な結晶の良品率を高くすることができるようになる。

## 【 0 0 4 5 】

なお上記実施形態では、坩堝の蓋を開閉することで坩堝内の排気を行っていたが、排気機構としてこれに限られるものではない。

## 【 0 0 4 6 】

## 【実施例】

以下に実施例をあげて本発明をより詳細に説明する。

## 【 0 0 4 7 】

## 【実施例 1】

図 2 に、実施例 1 で行った精製工程 S 1 2 について、温度と時間、そして蓋の開閉状態と開閉を切替える時の真空度の情報を示した。

## 【 0 0 4 8 】

(原料調合工程 S 1 1) 高純度合成  $\text{CaF}_2$  粉体原料 1 0 k g にスカベンジャーとして弗化亜鉛を 0. 0 8 m o l % (1 0. 5 g) 添加して十分に混合した。

## 【 0 0 4 9 】

(精製工程 S 1 2) スカベンジャーを添加・混合した弗化物原料を図 4 に示す精製炉の坩堝の中に入れた。

## 【 0 0 5 0 】

(脱水工程 S 2 1) 初めに、坩堝の蓋を開いた状態にした。次いで、真空排気を開始して、真空度が  $1. 3 3 \times 1 0^{-3}$  P a 以下に達した後でヒーターに通電して坩堝の加熱を開始した。なお、真空排気は精製工程 S 1 2 が終了するまで継続して行っている。加熱速度は、室温から 2 0 0 °C まで 1 0 0 °C / h で加熱し

て、200℃で24時間保持した。この時の真空度（全圧）の変化であるが、200℃保持開始から時間の経過とともに初めは上昇して、その後は徐々に減少した。200℃保持開始から20時間以上経過するとほぼ安定して約 $1.33 \times 10^{-3}$  Pa以下になっていた。

## 【0051】

（スカベンジ反応工程S22） 次に、坩堝の蓋を閉じた状態にした。再び坩堝を50℃/hの加熱速度で加熱した。加熱速度を100℃/hより遅くしたのは、スカベンジャーによる不純物除去反応を十分に行うためである。なお、弗化カルシウム原料にスカベンジャーとして弗化亜鉛を使用する時は、およそ400～1300℃の温度域でスカベンジ反応が進行することがわかったので、この範囲が加熱速度を遅くしたり、適当な温度で長時間保持する方法などが適宜選択できる。

## 【0052】

（スカベンジ反応生成物除去工程S23） 1000℃になった時点で炉内雰囲気圧力は約 $5 \times 10^{-4}$  Paとなっていて、ここで再び坩堝の蓋を開け、さらに原料が融解する温度（1420℃）まで同じ加熱速度で加熱を続けて、真空度の変化を観察した。ここでも真空度が安定する時期を観察した。ここでの目的は、弗化物結晶成分の蒸発はできるだけ少なくして、スカベンジ反応生成物や残留スカベンジャーを坩堝外に除去することである。1000℃で蓋を開けてから1420℃に加熱するまでの真空度の変化は次のようになった。すなわち、1000℃で蓋を開けてから真空度（全圧）は加熱とともに上昇して1100℃付近で極大になり、その後少し減少した。そして約1300℃以上になると再び少しずつ増加し始めた。つまり、実施例1の構成では1300℃付近で真空度が極小になっていた（約1.8乃至 $2.3 \times 10^{-4}$  Pa、例えば、 $2.0 \times 10^{-4}$  Pa）。これは、約1300℃以上で弗化物結晶成分の蒸発が徐々に激しくなることを意味している。

## 【0053】

（弗化物原料融解、固化工程S24） 1300℃で真空度の極小を確認してから、1320℃で坩堝の蓋を閉じた。その後は50℃/hの加熱速度のまま1

420℃まで加熱し続けた。1420℃で10時間保持して原料が十分に融解した後、融解した弗化物を2℃/hで1300℃まで徐冷して固化させた。その後は室温まで炉内で放冷した。なお、徐冷の際、坩堝を引き下げると不純物の除去は一層向上するが、実施例1では引き下げはしなかった。この工程で得られた弗化物は、不純物を除去して嵩密度を大きくすることが目的であるから、粒界が存在する結晶であってもよいため精密な温度管理は必要としない。

## 【0054】

こうして得られた結晶のうち特に上部、あるいは経時的に最後に結晶化した部分を5mmほど除去した。この部分は不純物が集まりやすいので、この除去作業によって特性に悪影響を与える不純物を除去する。

## 【0055】

こうして得られた弗化カルシウム結晶（精製品）を切断、研磨して10mm厚の円盤とし、真空紫外域の透過スペクトルを測定した。この結果を図9に示す。この場合の透過スペクトルは表面2面分の反射を含む結果であり純粋な内部透過率とは異なる。なお、図9には後述する別の実施例と比較例の結果も合せて示している。この図で示されるように、実施例1の精製品の真空紫外透過スペクトルには大きな吸収が見られなかった。

## 【0056】

また、実施例1において、弗化カルシウム原料10kgに対して得られた精製品の重量は9.5kg程度であった。この場合の原料の収率は95%となる。表1に、精製を終えた段階での原料の収率を示した。なお、表1には後述する別の実施例と比較例の結果も合せて示している。

## 【0057】

（単結晶成長工程S13） こうして精製した結晶を原料として単結晶を成長させた。成長方法はブリッジマン法を用いて、坩堝を1時間当たり2.0mmの降下速度で引き下げ冷却して単結晶を成長させた。

## 【0058】

（アニール工程S14） 続いて、結晶成長した弗化物単結晶をアニール炉で熱処理して複屈折を低減した。こうして得られた弗化カルシウム単結晶を切断、

研磨して10mm厚の円盤とし、 $F_2$ エキシマレーザー(157nm)照射試験を実施した。それには、出力 $30\text{ mJ}/\text{cm}^2$ のレーザーを $1 \times 10^3$ パルス照射した。表1に、レーザーパルス照射前後の内部透過率の値を示した。この表でわかるように、実施例1の単結晶は、照射前の内部透過率は99.6%、照射後は99.5%であり、長期の使用に耐える性能を有していた。なお、今回のレーザー照射試験において良好な内部透過率とは、照射前99.5%以上、照射後99.4%以上のことをいう。

## 【0059】

(成形加工S15) その後は、必要とされる光学部品の形状に切断、研磨等の方法で成形加工する。また、必要に応じて、反射防止膜を弗化物結晶の光学部品表面に設けるとよい。こうして得られたレンズを各種組み合わせれば、エキシマレーザー、特にArFエキシマレーザーあるいは $F_2$ エキシマレーザー等の高エネルギーレーザー光に適した高耐久性能を有する光学系を構成できる。この光学系と、被露光体としての基板を移動させるステージとを組み合わせ、露光装置を構成できる。

## 【0060】

## 【実施例2】

図3に、実施例2で行った精製工程S12について、温度と時間、そして蓋の開閉状態と開閉を切替える時の真空度の情報を示した。

## 【0061】

また、精製炉の構成は基本的に実施例1と同様であるので詳しい説明は省略する。なお、坩堝の大きさなどは、製造する結晶の大きさに合わせて適宜調整する。

## 【0062】

(原料調合工程S11) 高純度合成 $CaF_2$ 粉体原料30kgにスカベンジャーとして弗化亜鉛を0.13mol%(50g)添加して十分に混合した。

## 【0063】

(精製工程S12) スカベンジャーを添加・混合した弗化物原料を図4に示す精製炉の坩堝の中に入れた。

## 【0064】

(脱水工程 S 2 1) 初めに、坩堝の蓋を開いた状態にした。次いで、真空排気を開始して、真空度が  $1.33 \times 10^{-3}$  Pa 以下に達した後でヒーターに通電して坩堝の加熱を開始した。室温から  $200^{\circ}\text{C}$  まで  $100^{\circ}\text{C}/\text{h}$  で加熱して、 $200^{\circ}\text{C}$  で保持した。

## 【 0 0 6 5 】

実施例 2 においても、 $200^{\circ}\text{C}$  保持の終了の目安として真空度の変化を利用した。真空度 (全圧) の変化は定性的には実施例 1 と同様であり、すなわち  $200^{\circ}\text{C}$  で保持を開始してから保持時間の経過とともに真空度は初め上昇して、その後、徐々に減少した。 $200^{\circ}\text{C}$  保持開始から 28 時間以上経過するとほぼ安定して約  $1.33 \times 10^{-3}$  Pa 以下になった。

## 【 0 0 6 6 】

(スカベンジ反応工程 S 2 2) そこで少し余裕を見て、 $200^{\circ}\text{C}$  保持開始から 32 時間後に坩堝の蓋を閉じた状態にした。再び坩堝を  $100^{\circ}\text{C}/\text{h}$  の加熱速度で加熱して、坩堝の温度が  $700^{\circ}\text{C}$  になった時点で、スカベンジャーによる不純物除去反応を行うため  $700^{\circ}\text{C}$  で 10 時間保持した。

## 【 0 0 6 7 】

(スカベンジ反応生成物除去工程 S 2 3)  $700^{\circ}\text{C}$  保持の後、再び  $100^{\circ}\text{C}/\text{h}$  の加熱速度で  $1000^{\circ}\text{C}$  まで加熱して再び坩堝の蓋を開けた。蓋を開ける直前の炉内雰囲気圧力は約  $5 \times 10^{-4}$  Pa となっていた。蓋を開けたまま原料が融解する温度 ( $1420^{\circ}\text{C}$ ) まで加熱を続けて、真空度の変化を観察した。実施例 2 では、真空度は  $1420^{\circ}\text{C}$  になってから 2 時間ほど経過すると極小を示し (約  $1.8$  乃至  $2.3 \times 10^{-4}$  Pa、例えば、 $2.0 \times 10^{-4}$  Pa)、その後は真空度 (全圧) は増加し始めた。つまり  $1420^{\circ}\text{C}$  で 2 時間保持すれば、坩堝外にスカベンジ反応生成物などを除去できることがわかった。

## 【 0 0 6 8 】

(弗化物原料融解、固化工程 S 2 4) そこで実施例 2 では、 $1420^{\circ}\text{C}$  で 2 時間保持した後で坩堝の蓋を閉じた。この温度で更に 10 時間保持 ( $1420^{\circ}\text{C}$  で合計 12 時間保持) して原料が十分に融解した後、融解した弗化物を  $5\text{ mm}/\text{h}$  の引き下げ速度で 24 時間引き下げて固化させた。引き下げ距離は  $120\text{ mm}$

である。このとき機構308を用いて、坩堝の蓋307も5 mm/hの降下速度で下方に移動させたので、坩堝の引き下げ中は坩堝の蓋は閉じた状態が保たれている。その後は室温まで炉内で放冷した。こうして得られた結晶のうち上部（最後に結晶化した部分）を2 mmほど除去した。この部分是不純物が集まりやすいので、この除去作業によって特性に悪影響を与える不純物を除去する。こうして得られた弗化カルシウム結晶（精製品）を切断、研磨して10 mm厚の円盤とし真空紫外域の透過スペクトルを測定したところ、真空紫外域の透過スペクトルには問題となる吸収はみられなかった(図9)。また、原料の収率は96%だった(表1)。

## 【0069】

(単結晶成長工程S13) こうして精製した結晶を原料として単結晶を成長させた。成長方法はブリッジマン法を用いて、坩堝を1時間あたり2.0 mmの降下速度で引き下げ冷却して単結晶を成長させた。

## 【0070】

(アニール工程S14) 続いて、結晶成長した弗化物単結晶をアニール炉で熱処理して複屈折を低減した。こうして得られた弗化カルシウム単結晶を切断、研磨して10 mm厚の円盤とし、 $F^2$ エキシマレーザー(157 nm)照射試験(出力30 mJ/cm<sup>2</sup>のレーザーを $1 \times 10^3$ パルス照射)を実施したが、内部透過率は照射前99.8%、照射後も99.8%で変化がなく、長期の使用に耐える良好な性能を有していた(表1)。

## 【0071】

## 【実施例3】

実施例1と同様にして、高純度合成 $CaF_2$ 粉体原料10 kgにスカベンジャーとして弗化亜鉛を0.08 mol% (10.5 g)添加して十分に混合した。次に、精製工程S21も実施例1と同じ条件で行った。即ち、(脱水工程S21)では、坩堝の蓋を開いたまま真空排気した(室温~200℃)。(スカベンジ反応工程S22)では、坩堝の蓋を閉じた状態を維持して200℃から1000℃に加熱した。(スカベンジ反応生成物除去工程S23)では、蓋を開けた状態を維持して1000℃~1300℃に加熱した。(弗化物原料融解、固化工程

S 2 4) では、再び蓋を閉じた状態で融解して  $1300^{\circ}\text{C} \sim 1420^{\circ}\text{C}$  に維持した。その後は蓋を閉じたまま徐々に冷却して固化した。

#### 【0072】

(単結晶成長工程 S 1 3) こうして精製した結晶の表面付着物とを削り落としたもの (9.5 kg) を 2 次原料として、図 7 に示す結晶成長炉を用いて単結晶を成長させた。成長方法はブリッジマン法を用いて、坩堝を 1 時間当たり 0.8 mm の降下速度で引き下げ冷却して単結晶を成長させた。以下、工程順に従って詳しく説明する。初めに、2 次原料の結晶 9.5 kg にスカベンジャーとして弗化亜鉛を 0.008 mol% (1.00 g) 添加した。スカベンジャーを添加した弗化物原料を図 7 に示す結晶成長炉の坩堝の中に入れた。

#### 【0073】

(脱水工程 S 3 1) 初めに、坩堝の蓋を開いた状態にした。次いで、真空排気を開始して、真空度が  $1.33 \times 10^{-3} \text{ Pa}$  以下に達した後でヒーターに通電して坩堝の加熱を開始した。なお、真空排気は単結晶成長工程 S 1 3 が終了するまで継続して行っている。加熱速度は、室温から  $300^{\circ}\text{C}$  まで  $50^{\circ}\text{C}/\text{h}$  で加熱して、 $300^{\circ}\text{C}$  で 24 時間保持した。この時の真空度 (全圧) の変化であるが、 $300^{\circ}\text{C}$  保持開始から時間の経過とともに初めは上昇して、その後は徐々に減少した。 $300^{\circ}\text{C}$  保持開始から 15 時間以上経過するとほぼ安定して約  $1.33 \times 10^{-3} \text{ Pa}$  以下になっていた。

#### 【0074】

(スカベンジ反応工程 S 3 2) 次に、坩堝の蓋を閉じた状態にした。坩堝を  $60^{\circ}\text{C}/\text{h}$  の加熱速度で加熱した。弗化カルシウム原料にスカベンジャーとして弗化亜鉛を使用する時は、およそ  $400 \sim 1300^{\circ}\text{C}$  の温度域でスカベンジ反応が進行することがわかったので、この範囲で加熱速度を遅くしたり、適当な温度で長時間保持する方法などが適宜選択できる。

#### 【0075】

(スカベンジ反応生成物除去工程 S 3 3)  $1200^{\circ}\text{C}$  になった時点で炉内雰囲気圧力は約  $6 \times 10^{-4} \text{ Pa}$  となっていて、ここで再び坩堝の蓋を開け、さらに原料が融解する温度 ( $1420^{\circ}\text{C}$ ) まで同じ加熱速度で加熱を続けて、真空



度の変化を観察した。ここでも真空度が安定する時期を観察した。ここでの目的は、弗化物結晶成分の蒸発はできるだけ少なくして、スカベンジ反応生成物や残留スカベンジャーを坩堝外に除去することである。1200℃で蓋を開けてから1420℃で加熱するまでの真空度の変化は次のようになった。すなわち、1200℃で蓋を開けてから真空度（全圧）は加熱とともに急激に上昇して1250℃付近で極大になり、その後減少した。そして、真空度は1420℃になってから10時間ほど経過すると極小を示し（約 $1.5$ 乃至 $2.2 \times 10^{-4}$  Pa、例えば、 $1.8 \times 10^{-4}$  Pa）、その後は真空度（全圧）は増加し始めた。この増加は、弗化物結晶成分の蒸発のためである。つまり1420℃で10時間保持すれば、坩堝外にスカベンジ反応生成物などを除去できることがわかった。

## 【0076】

（弗化物原料融解、結晶成長S34）　そこで実施例3では、1420℃で10時間保持した後で坩堝の蓋を閉じた。この温度で更に20時間保持（1420℃で合計30時間保持）して原料を十分に融解させた。次に、蓋開閉シャフトを蓋から分離した。それには、前述した通り、蓋開閉シャフトの水平部515で蓋の吊り下げ部517を持ち上げていない状態で、水平部515が切り欠き部518から抜き差しできる位置まで坩堝を回転させる。次に、開閉シャフト514を上方に動かして水平部515を蓋から抜き取る。こうすることで、蓋516と蓋開閉シャフト514とが分離された状態になる。この後で坩堝を引き下げれば、蓋を閉口したままで比較的長い距離にわたって坩堝を引き下げることが可能になる。坩堝の引き下げ速度（降下速度）は $0.8 \text{ mm/H}$ として、引き下げ量は200 mmとした。引き下げに要する時間は250時間となる。引き下げ後は20℃/Hの降温速度で室温まで冷却した。

実施例3では、弗化カルシウム2次原料（精製で作られた結晶）9.5 kgに対して、得られた単結晶の重量は9.0 kgの単結晶（原料の収率95%）が得られた。

## 【0077】

（アニール工程S14）　続いて、結晶成長した弗化物単結晶をアニール炉で熱処理して複屈折を低減した。こうして得られた弗化カルシウム単結晶を切断、

研磨して10mm厚の円盤とし、 $F_2$ エキシマレーザー(157nm)照射試験を実施した。それには、出力 $30\text{ mJ}/\text{cm}^2$ のレーザーを $1 \times 10^3$ パルス照射した。表1に、レーザーパルス照射前後の内部透過率の値を示した。この表でわかるように、実施例3の単結晶は、照射前の内部透過率は99.9%、照射後は99.8%であり、長期の使用に耐える性能を有していた。なお、今回のレーザー照射試験において良好な内部透過率とは、照射前99.5%以上、照射後99.4%以上のことをいう。

## 【0078】

(成形加工S15) その後は、必要とされる光学部品の形状に切断、研磨等の方法で成形加工する。また、必要に応じて、反射防止膜を弗化物結晶の光学部品表面に設けるとよい。こうして得られたレンズを各種組み合わせれば、エキシマレーザー、特にArFエキシマレーザーあるいは $F_2$ エキシマレーザー等の高エネルギーレーザー光に適した高耐久性能を有する光学系を構成できる。この光学系と、被露光体としての基板を移動させるステージとを組み合わせ、露光装置を構成できる。

## 【0079】

## 【実施例4】

実施例1と同様にして、高純度合成 $CaF_2$ 粉体原料10kgにスカベンジャーとして弗化亜鉛を0.08mol%(10.5g)添加して十分に混合した。次に、精製工程S21も実施例1と同じ条件で行った。実施例4においては、同様の精製を4回行ったので、精製した結晶は4個作製された。

## 【0080】

(単結晶成長工程S13) こうして精製した結晶の表面付着物とを削り落としたもの(合計38.2kg)を2次原料として、図7に示す結晶成長炉を用いて単結晶を成長させた。成長方法はブリッジマン法を用いて、坩堝を1時間当たり0.5mmの降下速度で引き下げ冷却して単結晶を成長させた。以下、工程順に従って詳しく説明する。初めに、2次原料の結晶38.2kgにスカベンジャーとして弗化亜鉛を0.04mol%(20.2g)添加した。スカベンジャーを添加した弗化物原料を図7に示す結晶成長炉の坩堝の中に入れた。

## 【0081】

(脱水工程 S 3 1) 初めに、坩堝の蓋を開いた状態にした。次いで、真空排気を開始して、真空度が  $1.33 \times 10^{-3}$  Pa 以下に達した後でヒーターに通電して坩堝の加熱を開始した。なお、真空排気は単結晶成長工程 S 1 3 が終了するまで継続して行っている。加熱速度は、室温から  $300^{\circ}\text{C}$  まで  $100^{\circ}\text{C}/\text{h}$  で加熱して、 $300^{\circ}\text{C}$  で 24 時間保持した。この時の真空度（全圧）の変化であるが、 $300^{\circ}\text{C}$  保持開始から時間の経過とともに初めは上昇して、その後は徐々に減少した。 $300^{\circ}\text{C}$  保持開始から 20 時間以上経過するとほぼ安定して約  $1.33 \times 10^{-3}$  Pa 以下になっていた。

## 【0082】

(スカベンジ反応工程 S 3 2) 次に、坩堝の蓋を閉じた状態にした。坩堝を  $50^{\circ}\text{C}/\text{h}$  の加熱速度で加熱した。弗化カルシウム原料にスカベンジャーとして弗化亜鉛を使用する時は、およそ  $400 \sim 1300^{\circ}\text{C}$  の温度域でスカベンジ反応が進行することがわかったので、この範囲が加熱速度を遅くしたり、適当な温度で長時間保持する方法などが適宜選択できる。

## 【0083】

(スカベンジ反応生成物除去工程 S 3 3)  $1200^{\circ}\text{C}$  になった時点で炉内雰囲気圧力は約  $9 \times 10^{-4}$  Pa となっていて、ここで再び坩堝の蓋を開け、さらに原料が融解する温度 ( $1420^{\circ}\text{C}$ ) まで同じ加熱速度で加熱を続けて、真空度の変化を観察した。ここでも真空度が安定する時期を観察した。ここでの目的は、弗化物結晶成分の蒸発はできるだけ少なくして、スカベンジ反応生成物や残留スカベンジャーを坩堝外に除去することである。 $1200^{\circ}\text{C}$  で蓋を開けてから  $1420^{\circ}\text{C}$  で加熱するまでの真空度の変化は次のようになった。すなわち、 $1200^{\circ}\text{C}$  で蓋を開けてから真空度（全圧）は加熱とともに急激に上昇して  $1250^{\circ}\text{C}$  付近で極大になり、その後減少した。そして、真空度は  $1420^{\circ}\text{C}$  になってから 20 時間ほど経過すると極小を示し（約  $1.6$  乃至  $2.2 \times 10^{-4}$  Pa、例えば、 $2.0 \times 10^{-4}$  Pa）、その後は真空度（全圧）は増加し始めた。この増加は、弗化物結晶成分の蒸発のためである。つまり  $1420^{\circ}\text{C}$  で 20 時間保持すれば、坩堝外にスカベンジ反応生成物などを除去できることがわかった。

## 【 0 0 8 4 】

(弗化物原料融解、結晶成長 S 3 4) そこで実施例 4 では、1 4 2 0℃で 2 0 時間保持した後で坩堝の蓋 5 1 6 を閉じた。この温度で更に 3 0 時間保持(1 4 2 0℃で合計 5 0 時間保持)して原料を十分に融解させた。次に、坩堝の蓋 5 1 6 が閉じている状態で、蓋開閉シャフト 5 1 4 を蓋 5 1 6 から分離した(分離方法の説明は省略)。こうすることで、蓋を閉口したままで比較的長い距離にわたって坩堝を引き下げることが可能になる。坩堝の引き下げ速度(降下速度)は 0. 5 mm/H として、引き下げ量は 3 0 0 mm とした。引き下げに要する時間は 6 0 0 時間となる。引き下げ後は 2 0℃/H の降温速度で室温まで冷却した。

実施例 4 では、弗化カルシウム 2 次原料(精製で作られた結晶) 3 8. 2 k g に対して、得られた単結晶の重量は 3 5. 9 k g の単結晶(原料の収率 9 4 %)が得られた。

## 【 0 0 8 5 】

(アニール工程 S 1 4) 続いて、結晶成長した弗化物単結晶をアニール炉で熱処理して複屈折を低減した。こうして得られた弗化カルシウム単結晶を切断、研磨して 1 0 mm 厚の円盤とし、F<sub>2</sub> エキシマレーザー(1 5 7 nm) 照射試験を実施した。それには、出力 3 0 m J / c m<sup>2</sup> のレーザーを 1 × 1 0<sup>3</sup> パルス照射した。表 1 に、レーザーパルス照射前後の内部透過率の値を示した。この表でわかるように、実施例 3 の単結晶は、照射前の内部透過率は 9 9. 8 %、照射後は 9 9. 7 % であり、長期の使用に耐える性能を有していた。なお、今回のレーザー照射試験において良好な内部透過率とは、照射前 9 9. 5 % 以上、照射後 9 9. 4 % 以上のことをいう。

## 【 0 0 8 6 】

(成形加工 S 1 5) その後は、必要とされる光学部品の形状に切断、研磨等の方法で成形加工する。また、必要に応じて、反射防止膜を弗化物結晶の光学部品表面に設けるとよい。こうして得られたレンズを各種組み合わせれば、エキシマレーザー、特に Ar F エキシマレーザーあるいは F<sub>2</sub> エキシマレーザー等の高エネルギーレーザー光に適した高耐久性能を有する光学系を構成できる。この光学系と、被露光体としての基板を移動させるステージとを組み合わせ、露光装置を

構成できる。

#### 【比較例】

以下に比較例をあげて本発明の有効性を説明する。比較検討実験においても基本的に、（原料調合工程 S 1 1）、（精製工程 S 1 2）、（単結晶育成工程 S 1 3）、（アニール工程 S 1 4）、（成形加工 S 1 5）の工程を経て結晶の製造を試みた。

初めに、比較例 1～5 について説明する。この中で、（精製工程 S 1 2）を除いた他の工程は実施例 1 の方法に従ったので、精製工程を中心に説明する。

#### 【比較例 1】

実施例 1 と同様にして、高純度合成  $\text{CaF}_2$  粉体原料 1 0 k g にスカベンジャーとして弗化亜鉛を 0. 0 8 m o l % ( 1 0. 5 g ) 添加して十分に混合した。次に比較例 1 の精製工程 S 1 2 は、脱水工程 S 2 1 以外は実施例 1 と同じ条件で行った。即ち、（脱水工程 S 2 1）では、坩堝の蓋を閉じたまま真空排気した（室温～2 0 0℃）。実施例 1 ではこの付着水の除去を坩堝の蓋を開いたままにした点異なる。（スカベンジ反応工程 S 2 2） 坩堝の蓋を閉じた状態を維持して 2 0 0℃ から 1 0 0 0℃ に加熱した。（スカベンジ反応生成物除去工程 S 2 3）では、蓋を開けた状態を維持して 1 0 0 0℃ ～ 1 3 0 0℃ に加熱した。（弗化物原料融解、固化工程 S 2 4）では、再び蓋を閉じた状態で融解して 1 3 0 0℃ ～ 1 4 2 0℃ に維持した。その後は蓋を閉じたまま徐々に冷却して固化した。

#### 【0 0 8 7】

このようにして作られた弗化カルシウム結晶（精製品）を切断、研磨して 1 0 m m 厚の円盤とし真空紫外域の透過スペクトルを測定した。この結果は、図 9 で示されるように短波長側に吸収が発生していた。こうして得られた結晶を原料として実施例 1 と同様の条件で単結晶を成長させて、更にアニールを行ってみたが、得られた単結晶は、 $\text{F}_2$  エキシマレーザー（1 5 7 n m）照射前で内部透過率は 7 8. 0 %、照射後で 7 4. 0 % しかなく、透過性能とレーザー耐久性能ともに良好とはいえなかった。（表 1）

#### 【比較例 2】

実施例 1 と同様にして、高純度合成  $\text{CaF}_2$  粉体原料 1 0 k g にスカベンジャー

ーとして弗化亜鉛を 0. 0 8 m o l % ( 1 0. 5 g ) 添加して十分に混合した。

【 0 0 8 8 】

次に比較例 2 の精製工程 S 1 2 は、スカベンジ反応工程 S 2 2 を除いて実施例 1 と同じ条件で行った。即ち、(脱水工程 S 2 1) では、坩堝の蓋を開いたまま真空排気し、室温～2 0 0 ℃に維持した。(スカベンジ反応生成物除去工程 S 2 3) では、蓋を開けた状態を維持して 1 0 0 0 ℃～1 3 0 0 ℃に加熱した。(弗化物原料融解、固化工程 S 2 4) では、再び蓋を閉じた状態で融解して 1 3 0 0 ℃～1 4 2 0 ℃に加熱し、その後は蓋を閉じたまま徐々に冷却して固化した。

【 0 0 8 9 】

このようにして作られた弗化カルシウム結晶(精製品)を切断、研磨して 1 0 mm 厚の円盤とし真空紫外域の透過スペクトルを測定したところ、短波長側に吸収が発生していた(図 9)。こうして得られた結晶を原料として実施例 1 と同様の条件で単結晶を成長させて、更にアニールを行ってみたが、得られた単結晶は、F<sub>2</sub> エキシマレーザー ( 1 5 7 n m ) 照射前で内部透過率は 7 9. 5 %、照射後で 7 6. 2 % しかなく、良好な内部透過率とは言えなかった(表 1)。

【比較例 3】

実施例 1 と同様に、高純度合成 C a F<sub>2</sub> 粉体原料 1 0 k g にスカベンジャーとして弗化亜鉛を 0. 0 8 m o l % ( 1 0. 5 g ) 添加して十分に混合した。

【 0 0 9 0 】

次に比較例 3 の精製工程 S 1 2 は、スカベンジ反応生成物除去工程 S 2 3 を除いて実施例 1 と同じ条件で行った。即ち、(脱水工程 S 2 1) では、坩堝の蓋を開いたまま真空排気し、室温～2 0 0 ℃に維持した。(スカベンジ反応工程 S 2 2) では、坩堝の蓋を閉じた状態を維持して 2 0 0 ℃から 1 0 0 0 ℃に加熱した。(スカベンジ反応生成物除去工程 S 2 3) では、蓋を閉じた状態を維持して 1 0 0 0 ℃～1 3 0 0 ℃に加熱した。実施例 1 ではこのプロセスは蓋を開いて行っていた。(弗化物原料融解、固化工程 S 2 4) では、蓋を閉じた状態で融解して 1 3 0 0 ℃～1 4 2 0 ℃に加熱し、その後は蓋を閉じたまま徐々に冷却して固化した。

【 0 0 9 1 】

このようにして作られた弗化カルシウム結晶（精製品）を切断、研磨して10 mm厚の円盤とし真空紫外域の透過スペクトルを測定したところ、短波長側に吸収が発生していた（図9）。こうして得られた結晶を原料として実施例1と同様の条件で単結晶を成長させて、更にアニールを行ってみたが、得られた単結晶は、F<sub>2</sub>エキシマレーザー（157 nm）照射前で内部透過率は79.5%、照射後で76.2%しかなく、良好な内部透過率とは言えなかった（表1）

#### 【比較例4】

実施例1と同様にして、高純度合成CaF<sub>2</sub>粉体原料10 kgにスカベンジャーとして弗化亜鉛を0.08 mol%（10.5 g）添加して十分に混合した。次に比較例4の精製工程S12は弗化物原料融解、固化工程S24を除いて実施例1と同じ条件で行った。即ち、（脱水工程S21）では、坩堝の蓋を開いた状態を維持して室温～200℃に加熱した。（スカベンジ反応工程S22）では、蓋を閉じた状態を維持して200℃から1000℃に加熱した。（スカベンジ反応生成物除去工程S23）では、蓋を開けたまま融解して1300℃～1420℃に加熱した。その後は蓋を開けたまま徐々に冷却して固化した。

#### 【0092】

このようにして作られた弗化カルシウム結晶（精製品）を切断、研磨して10 mm厚の円盤とし、ガンマ線照射前後の真空紫外域の透過スペクトルを測定した。ガンマ線照射条件は実施例と同じである。この比較例4に実験で得られた結晶（精製品）は実施例1の結晶と同じく、真空紫外域で吸収が見られず良好な透過特性であった（図9）。更にこの後に単結晶育成とアニールとを行って得られた単結晶であるが、F<sub>2</sub>エキシマレーザーパルス（157 nm）を長期にわたって照射しても、内部透過率の低下が少なく長期の使用に耐える性能を有していた（表1）。しかしながら比較例4では、精製工程の原料融解固化中（S24）に坩堝の蓋を開けていて弗化物原料の蒸発が激しくなるため、弗化カルシウム原料10 kgに対して得られた精製品の重量は8.5 kg程度しかなかった（原料の収率85%）。これに対して実施例1では9.5 kgの精製品（原料の収率95%）が得られたことを考慮すると、原料の収率の点からは好ましい精製方法とは言えず、製造コストが高くなってしまうことが判った（表1）。また、弗化物原料

の蒸発が激しい分、産業廃棄物の放出が多くなってしまう。

#### 【比較例 5】

実施例 2 と同様にして、高純度合成  $\text{CaF}_2$  粉体原料 30 kg にスカベンジャーとして弗化亜鉛を 0.13 mol % (50 g) 添加して十分に混合した。次に比較例 5 の精製工程では、温度と時間及び坩堝の蓋の開閉状態を実施例 2 と同一条件に固定して、弗化物原料の精製実験を何回か繰り返し試みた。この精製条件の要点をまとめると次の様になる。即ち、(脱水工程 S 2 1) では、坩堝の蓋を開けた状態で真空排気して  $1.33 \times 10^{-3}$  Pa 以下にし、蓋を開けて真空排気を続けたまま、室温から 200℃まで 100℃/h で加熱して 200℃で 32 時間保持した。(スカベンジ反応生成物除去工程 S 2 3) では、1000℃で蓋を開口した。蓋を開けたまま、1420℃まで 100℃/h で加熱して 1420℃で 2 時間保持した。(弗化物原料融解、固化工程 S 2 4) では、再び蓋を閉じて、1420℃で更に 10 時間保持して十分に融解した。その後は蓋を閉じたまま 5 mm/h の引き下げ速度で 24 時間引き下げて固化した。更に室温まで炉内で放冷した。

#### 【0093】

この精製条件による弗化物原料の精製を、11月から翌年の2月にかけて8回試みた。また、少し期間をおいて、6月から9月にかけて8回試みた。このようにして作られた弗化カルシウム結晶(精製品)を切断、研磨して10nm厚の円盤とし、真空紫外域の透過スペクトルを測定した。結果(図示せず)であるが、11月から翌年の2月にかけての8個の精製品のうち7個については、真空紫外域の透過スペクトルには問題となる吸収は見られなかった。1個のサンプルだけは短波長側に多少の吸収が発生していた。一方、6月から9月の8個の精製品では、5個について短波長側に吸収が生じていることがわかった。

#### 【0094】

また、真空紫外域短波長側に吸収の生じなかった精製品(結晶)については、実施例 2 と同様の結晶育成工程とアニール工程を行うことで、 $\text{F}_2$  エキシマレーザ(157nm)に対しても、透過性能が良好な単結晶が得られた。

#### 【0095】



従って比較例 5 においては、温度と時間及び坩堝の蓋の開閉状態を実施例 2 と同一条件に固定して、弗化物原料の精製実験を試みたのであるが、11 月から翌年 2 月までの良品の割合（7/8 の割合）が良かったのに対して、6 月から 9 月の間は良品の割合が悪くなってしまったことになる。この原因としては、冬と夏とで湿度が大きく異なり、弗化物原料や精製炉内に付着した水分量に差があることが想定される。つまり、脱水工程 S 2 1 の温度と時間の条件を固定してしまい、真空度の観察によって脱水状態を確認しないまま次の工程（スカベンジ反応工程以降）に進んでしまったため、夏に湿度が高い場合には十分に脱水が行われず、弗化物原料が酸化したまま残留してしまったことが考えられる。

次に、比較例 6～9 について説明する。比較例 6～9 の内容は、実施例 3 に対する比較実験である。それには、実施例 3 の各工程の中で、（単結晶育成工程 S 1 3）を構成する S 3 1～S 3 4 の各工程で坩堝の蓋の開閉を逆にする実験を試みた。それ以外の工程は実施例 3 の方法に従った。

#### 【比較例 6】

実施例 3 と同様にして、高純度合成  $\text{CaF}_2$  粉体原料 10 kg にスカベンジャーとして弗化亜鉛を 0.08 mol %（10.5 g）添加して十分に混合した後、融解、固化して、精製された結晶を作製した。

次に比較例 6 の単結晶育成工程 S 1 3 では、（脱水工程 S 3 1）で坩堝の蓋を閉じたまま真空排気した（室温～300℃）。実施例 3 ではこの付着水の除去を坩堝の蓋を開いたままにした点が異なる。それ以外は実施例 3 と同じ条件で行った。

#### 【0096】

こうして作られた弗化カルシウム単結晶（アニール処理品）は、 $\text{F}_2$  エキシマレーザー（157 nm）照射前で内部透過率は 85.0 %、照射後で 80.2 % しかなく、透過性能とレーザー耐久性能ともに良好とはいえなかった。（表 1）

#### 【比較例 7】

実施例 3 と同様にして、高純度合成  $\text{CaF}_2$  粉体原料 10 kg にスカベンジャーとして弗化亜鉛を 0.08 mol %（10.5 g）添加して十分に混合した後、融解、固化して、精製された結晶を作製した。

## 【 0 0 9 7 】

次に比較例 7 の単結晶育成工程 S 1 3 では、（スカベンジ反応工程 S 2 2）で坩堝の蓋を開いた状態で 1 0 0 0℃～1 3 0 0℃に加熱した。実施例 3 はこの工程では蓋を閉じていた点が異なる。それ以外は実施例 3 と同じ条件で行った。

## 【 0 0 9 8 】

こうして作られた弗化カルシウム単結晶（アニール処理品）は、F<sub>2</sub>エキシマレーザー（1 5 7 n m）照射前で内部透過率は 7 6 . 0 %、照射後で 7 0 . 3 % しかなく、透過性能とレーザー耐久性能ともに良好とはいえなかった。（表 1）

## 【比較例 8】

実施例 3 と同様にして、高純度合成 C a F<sub>2</sub> 粉体原料 1 0 k g にスカベンジャーとして弗化亜鉛を 0 . 0 8 m o l %（1 0 . 5 g）添加して十分に混合した後、融解、固化して、精製された結晶を作製した。

## 【 0 0 9 9 】

次に比較例 8 の単結晶育成工程 S 1 3 では、（スカベンジ反応生成物除去工程 S 2 3）で蓋を閉じた状態を維持して 1 0 0 0℃～1 3 0 0℃に加熱した。これに対して実施例 3 ではこの工程は蓋を開いて行っていた。それ以外は実施例 3 と同じ条件で行った。

## 【 0 1 0 0 】

こうして作られた弗化カルシウム単結晶（アニール処理品）は、F<sub>2</sub>エキシマレーザー（1 5 7 n m）照射前で内部透過率は 8 2 . 0 %、照射後で 7 9 . 6 % しかなく、透過性能とレーザー耐久性能ともに良好とはいえなかった。（表 1）

## 【比較例 9】

実施例 3 と同様にして、高純度合成 C a F<sub>2</sub> 粉体原料 1 0 k g にスカベンジャーとして弗化亜鉛を 0 . 0 8 m o l %（1 0 . 5 g）添加して十分に混合した後、融解、固化して、精製された結晶を作製した。

## 【 0 1 0 1 】

次に比較例 9 の単結晶育成工程 S 1 3 では、（弗化物原料融解、結晶成長工程 S 3 4）で蓋を開いた状態のまま坩堝の引き下げを行なった。実施例 3 ではこの工程は蓋を閉じて行っていた。それ以外は実施例 3 と同じ条件で行った。

## 【 0 1 0 2 】

こうして作られた弗化カルシウム単結晶（アニール処理品）は、 $F_2$ エキシマレーザー（157nm）照射前で内部透過率は99.9%、照射後で99.8%が得られ、実施例3の結晶と同じく、真空紫外域で吸収が見られず良好な透過特性であった（表1）。しかしながら比較例9では、結晶成長中（S34）に坩堝の蓋を開けていて弗化物原料の蒸発が激しくなるため、弗化カルシウム2次原料（精製で作られた結晶）9.5kgに対して、得られた単結晶の重量は7.5kgしかなかった（原料の収率79%）。これに対して実施例1では9.0kgの単結晶（原料の収率95%）が得られたことを考慮すると、原料の収率の点からは好ましい結晶製造方法とは言えず、製造コストが高くなってしまうことが判った（表1）。また、弗化物原料の蒸発が激しい分、産業廃棄物の放出が多くなってしまう。

## 【 0 1 0 3 】

【表 1】

	原料の収率	内部透過率（単結晶）		備 考
		レーザー照射前	照射後	
実施例 1	95%（精製品）	99.6%	99.5%	良
実施例 2	96%（精製品）	99.8%	99.8%	良
実施例 3	95%（単結晶）	99.9%	99.8%	良
実施例 4	94%（単結晶）	99.8%	99.7%	良
比較例 1		78.0%	74.0%	内部透過率不良
比較例 2		79.5%	76.2%	内部透過率不良
比較例 3		90.3%	88.6%	内部透過率不良
比較例 4	85%（精製品）	99.5%	99.4%	原料の収率不良
比較例 5				季節で良品の割合が変動した。 11 月～翌年 2 月：良品率 7 / 8 6 月～9 月：良品率 3 / 8
比較例 6		85.0%	80.2%	内部透過率不良
比較例 7		76.0%	70.3%	内部透過率不良
比較例 8		82.0%	79.6%	内部透過率不良
比較例 9	79%（単結晶）	99.9%	99.8%	原料の収率不良

## 【0104】

以下、図 10 を参照して、本発明の例示的な露光装置 1 について説明する。ここで、図 10 は、本発明の例示的な露光装置 1 の概略断面図である。露光装置 1 は、図 6 に示すように、照明装置 10 と、レチクル 20 と、投影光学系 30 と、プレート 40 と、ステージ 45 とを有する。露光装置 1 は、ステップアンドリピート方式又はステップアンドスキャン方式でレチクル 20 に形成された回路パターンをプレート 40 に露光する走査型投影露光装置である。

## 【0105】

照明装置 10 は転写用の回路パターンが形成されたレチクル 20 を照明し、光源部 12 と照明光学系 14 とを有する。

## 【0106】

光源部12は、例えば、光源としてレーザーを使用する。レーザーは、波長約193nmのArFエキシマレーザー、波長約248nmのKrFエキシマレーザー、波長約157nmのF<sub>2</sub>エキシマレーザーなどを使用することができるが、レーザーの種類はエキシマレーザーに限定されず、例えば、YAGレーザーを使用してもよいし、そのレーザーの個数も限定されない。光源部12にレーザーが使用される場合、レーザー光源からの平行光束を所望のビーム形状に整形する光束整形光学系、コヒーレントなレーザー光束をインコヒーレント化するインコヒーレント化光学系を使用することが好ましい。但し、光源部12に使用可能な光源はレーザーに限定されるものではなく、一又は複数の水銀ランプやキセノンランプなどのランプも使用可能である。

## 【0107】

照明光学系14はマスク20を照明する光学系であり、レンズ、ミラー、ライトインテグレーター、絞り等を含む。例えば、コンデンサーレンズ、ハエの目レンズ、開口絞り、コンデンサーレンズ、スリット、結像光学系の順で整列する等である。照明光学系14は、軸上光、軸外光を問わず使用することができる。ライトインテグレーターは、ハエの目レンズや2組のシリンドリカルレンズアレイ（又はレンチキュラーレンズ）板を重ねることによって構成されるインテグレーター等を含むが、光学ロッドや回折素子に置換される場合もある。かかる照明光学系14のレンズなどの光学素子に本発明の光学素子を使用することができる。

## 【0108】

レチクル20の上には転写されるべき回路パターン（又は像）が形成され、図示しないレチクルステージに支持及び駆動される。レチクル20から発せられた回折光は投影光学系30を通りプレート40上に投影される。プレート40はウェハや液晶基板などの被処理体でありレジストが塗布されている。レチクル20とプレート40とは共役の関係にある。走査型投影露光装置の場合は、マスク20とプレート40を走査することによりマスク20のパターンをプレート40上に転写する。ステッパー（ステップアンドリピート露光方式の露光装置）の場合はマスク20とプレート40を静止させた状態で露光が行われる。

## 【 0 1 0 9 】

投影光学系 3 0 は、複数のレンズ素子のみからなる光学系、複数のレンズ素子と少なくとも一枚の凹面鏡とを有する光学系（カタディオプトリック光学系）、複数のレンズ素子と少なくとも一枚のキノフォームなどの回折光学素子とを有する光学系、全ミラー型の光学系等を使用することができる。色収差の補正が必要な場合には、互いに分散値（アッベ値）の異なるガラス材からなる複数のレンズ素子を使用したり、回折光学素子をレンズ素子と逆方向の分散が生じるように構成したりする。かかる投影光学系 3 0 のレンズなどの光学素子に本発明の光学素子を使用することができる。

## 【 0 1 1 0 】

プレート 4 0 にはフォトレジストが塗布されている。フォトレジスト塗布工程は、前処理と、密着性向上剤塗布処理と、フォトレジスト塗布処理と、プリベーク処理とを含む。前処理は洗浄、乾燥などを含む。密着性向上剤塗布処理は、フォトレジストと下地との密着性を高めるための表面改質（即ち、界面活性剤塗布による疎水性化）処理であり、HMDS（Hexamethyl-disilazane）などの有機膜をコート又は蒸気処理する。プリベークはベーキング（焼成）工程であるが現像後のそれよりもソフトであり、溶剤を除去する。

## 【 0 1 1 1 】

ステージ 4 5 はプレート 4 0 を支持する。ステージ 4 5 は、当業界で周知のいかなる構成をも適用することができるので、ここでは詳しい構造及び動作の説明は省略する。例えば、ステージ 4 5 はリニアモータを利用して X Y 方向にプレート 4 0 を移動することができる。レチクル 2 0 とプレート 4 0 は、例えば、同期走査され、ステージ 4 5 と図示しないレチクルステージの位置は、例えば、レーザー干渉計などにより監視され、両者は一定の速度比率で駆動される。ステージ 4 5 は、例えば、ダンパを介して床等の上に支持されるステージ定盤上に設けられ、レチクルステージ及び投影光学系 3 0 は例えば、鏡筒定盤は床等に載置されたベースフレーム上にダンパ等を介して支持される図示しない鏡筒定盤上に設けられる。

## 【 0 1 1 2 】

露光において、光源部 1 2 から発せられた光束は、照明光学系 1 4 によりレチクル 2 0 を、例えば、ケーラー照明する。レチクル 2 0 を通過してマスクパターンを反映する光は投影光学系 3 0 によりプレート 4 0 に結像される。露光装置 1 が使用する照明光学系 1 4 及び投影光学系 3 0 は、本発明の光学素子を含んで紫外光、遠紫外光及び真空紫外光を高い透過率で透過すると共に屈折率均質性や複屈折率が少ないので、高い解像度とスループットで経済性よくデバイス（半導体素子、LCD 素子、撮像素子（CCD など）、薄膜磁気ヘッドなど）を提供することができる。

#### 【0 1 1 3】

次に、図 1 1 及び図 1 2 を参照して、上述の露光装置 1 を利用したデバイスの製造方法の実施例を説明する。図 1 1 は、デバイス（IC や L S I などの半導体チップ、LCD、CCD 等）の製造を説明するためのフローチャートである。ここでは、半導体チップの製造を例に説明する。ステップ 1 0 1（回路設計）ではデバイスの回路設計を行う。ステップ 1 0 2（マスク製作）では、設計した回路パターンを形成したマスクを製作する。ステップ 1 0 3（ウェハ製造）ではシリコンなどの材料を用いてウェハを製造する。ステップ 1 0 4（ウェハプロセス）は前工程と呼ばれ、マスクとウェハを用いてリソグラフィ技術によってウェハ上に実際の回路を形成する。ステップ 1 0 5（組み立て）は後工程と呼ばれ、ステップ 1 0 4 によって作成されたウェハを用いて半導体チップ化する工程であり、アセンブリ工程（ダイシング、ボンディング）、パッケージング工程（チップ封入）等の工程を含む。ステップ 1 0 6（検査）では、ステップ 1 0 5 で作成された半導体デバイスの動作確認テスト、耐久性テストなどの検査を行う。こうした工程を経て半導体デバイスが完成し、これが出荷（ステップ 1 0 7）される。

#### 【0 1 1 4】

図 1 2 は、ステップ 1 0 4 のウェハプロセスの詳細なフローチャートである。ステップ 1 1 1（酸化）ではウェハの表面を酸化させる。ステップ 1 1 2（C V D）では、ウェハの表面に絶縁膜を形成する。ステップ 1 1 3（電極形成）では、ウェハ上に電極を蒸着などによって形成する。ステップ 1 1 4（イオン打ち込み）ではウェハにイオンを打ち込む。ステップ 1 1 5（レジスト処理）ではウェ

ハに感光剤を塗布する。ステップ 1 1 6（露光）では、露光装置 1 によってマスクの回路パターンをウェハに露光する。ステップ 1 1 7（現像）では、露光したウェハを現像する。ステップ 1 1 8（エッチング）では、現像したレジスト像以外の部分を削り取る。ステップ 1 1 9（レジスト剥離）では、エッチングが済んで不要となったレジストを取り除く。これらのステップを繰り返し行うことによってウェハ上に多重に回路パターンが形成される。本実施例の製造方法によれば従来よりも高品位のデバイスを製造することができる。

#### 【0 1 1 5】

以上、本発明の好ましい実施例を説明したが、本発明はこれらに限定されずその要旨の範囲内で種々の変形及び変更が可能である。

#### 【0 1 1 6】

##### 【発明の効果】

本発明の結晶製造方法及び装置は、坩堝の通気性と密閉性の両方を確保してかつ通気性を所望の量に調節できるので弗化物結晶の透過率を含む光学特性が優れた弗化物結晶をもたらす。また、かかる弗化カルシウム結晶から製造される光学素子は解像度やスループットの高い露光を行って高品位なデバイスを提供する露光装置の光学系に適用することができる。

#### 【0 1 1 7】

##### 【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の、弗化物原料から弗化物結晶光学部品を成形加工するまでの製造工程を説明するためのフローチャートである。

【図 2】 本発明の実施例の精製工程を説明するためのフローチャートである。

【図 3】 本発明の別の実施例の精製工程を説明するためのフローチャートである。

【図 4】 本発明の実施例の単結晶育成工程を説明するためのフローチャートである。

【図 5】 本発明の別の実施例の単結晶育成工程を説明するためのフローチャートである。



【図 6】 精製装置の断面を示す模式図である。

【図 7】 結晶製造装置の断面を示す模式図である。

【図 8】 坩堝の蓋を斜め上方から眺めた様子を示す模式図である。

【図 9】 種々の条件で作製した弗化カルシウム結晶（精製品）の分光特性である。

【図 1 0】 本発明の露光装置の概略断面図である。

【図 1 1】 本発明の露光工程を有するデバイス製造方法を説明するためのフローチャートである。

【図 1 2】 図 1 0 に示すステップ 1 0 4 の詳細なフローチャートである。

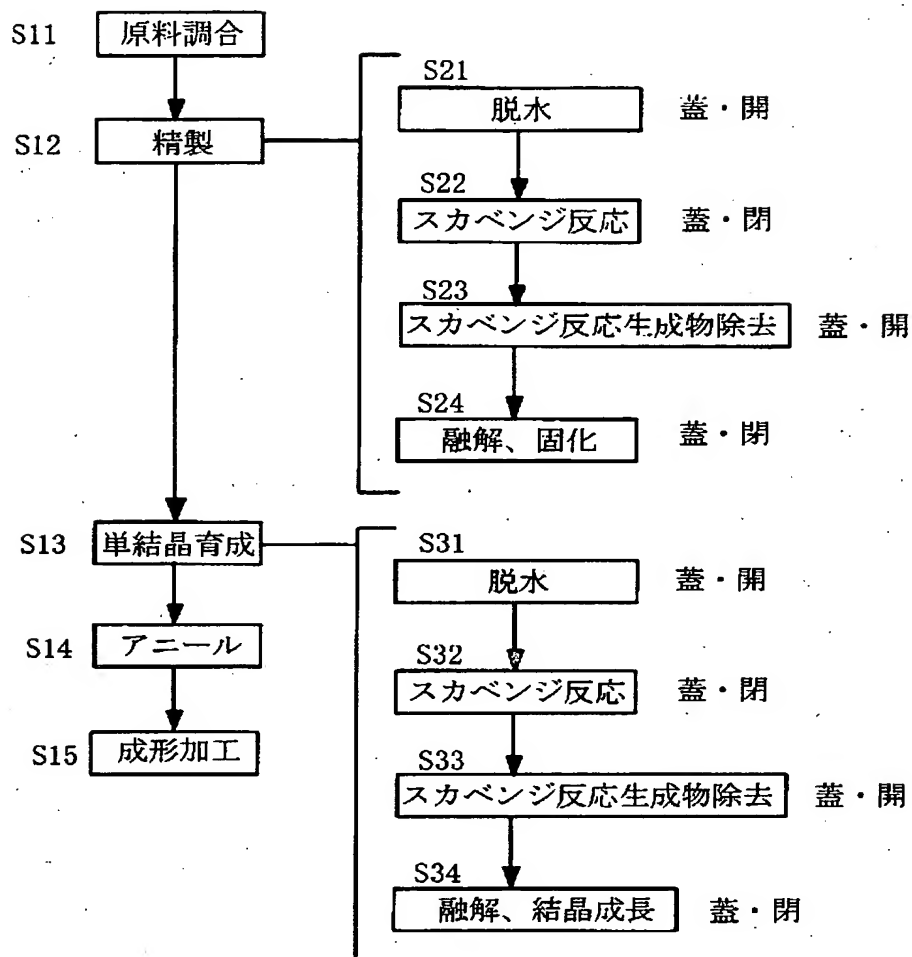
- 3 0 1 精製炉のチャンバー
- 3 0 2 断熱材
- 3 0 3 ヒーター
- 3 0 4 坩堝
- 3 0 5 弗化カルシウム
- 3 0 6 坩堝引き下げ機構
- 3 0 7 坩堝の蓋
- 3 0 8 蓋を上下させる機構（開閉機構）
- 3 0 9 真空計
- 3 1 0 信号線
- 3 1 1 制御部
- 3 1 2 真空排気系
- 5 0 1 結晶製造炉のチャンバー
- 5 0 2 断熱材
- 5 0 3 ヒーター
- 5 0 4 坩堝
- 5 0 5 弗化カルシウム
- 5 0 6 坩堝引き下げ及び回転機構
- 5 0 8 蓋を上下させる機構（開閉機構）

5 0 9	真空計
5 1 0	信号線
5 1 1	制御部
5 1 2	真空排気系
5 1 3	熱電対
5 1 4	蓋開閉シャフトの鉛直部
5 1 5	蓋開閉シャフトの水平部
5 1 6	坩堝の蓋
5 1 7	吊り下げ部
5 1 8	(吊り下げ部の) 切り欠き部

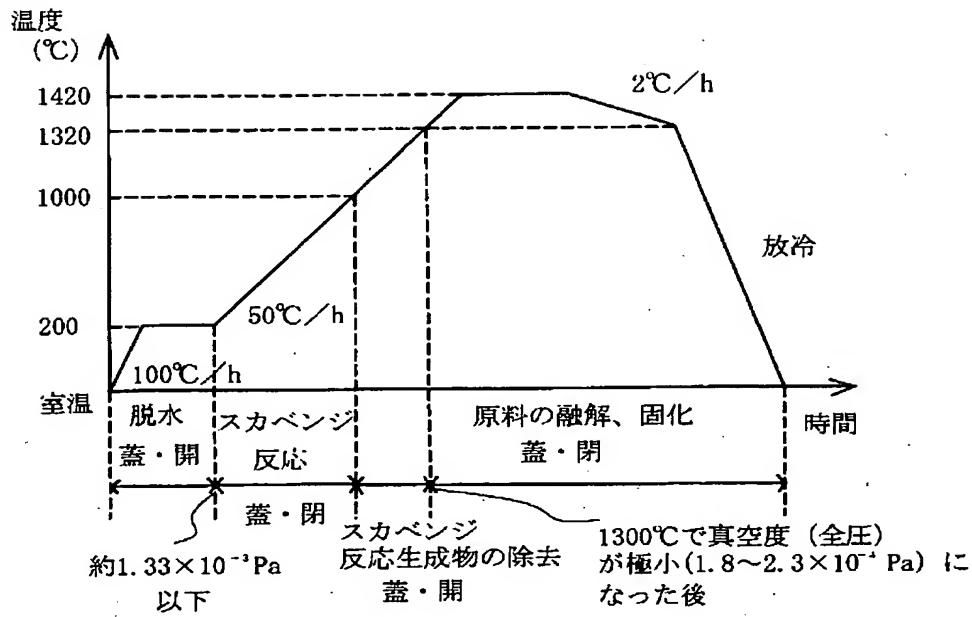
【書類名】

図面

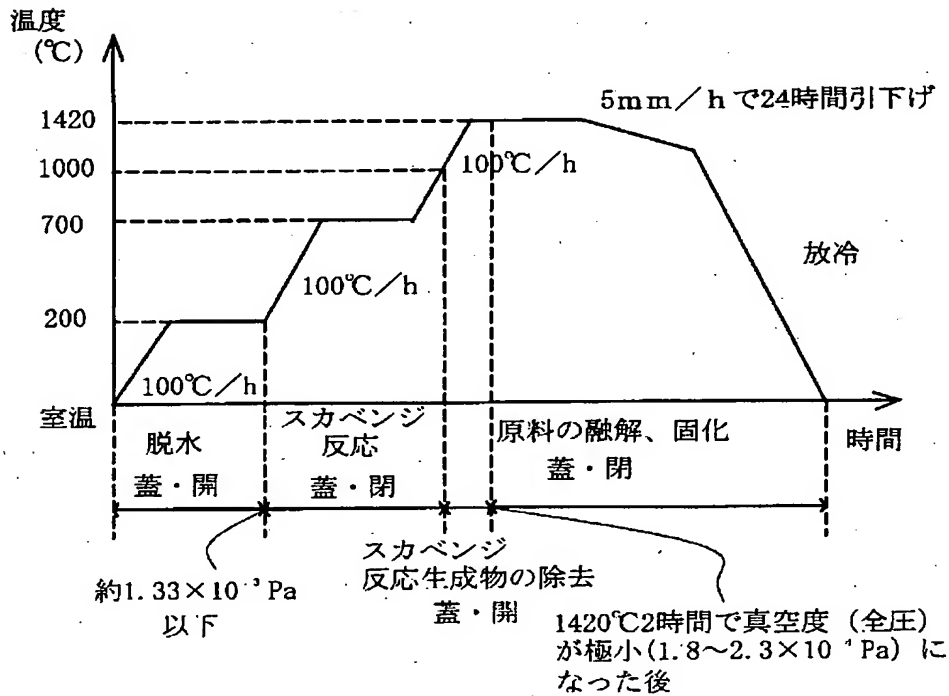
【図 1】



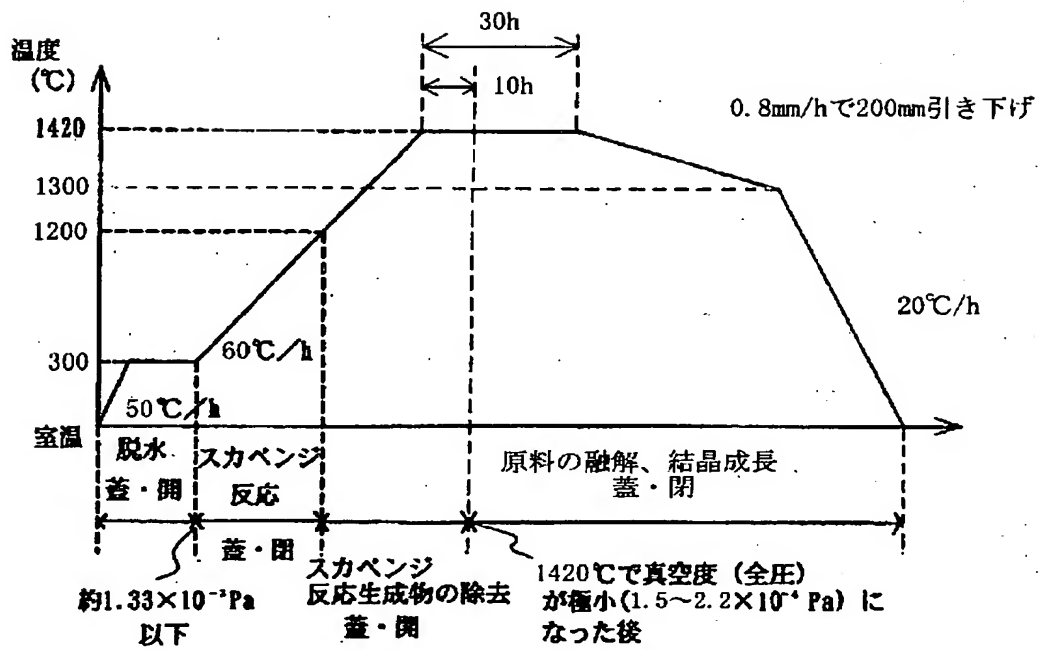
【図 2】



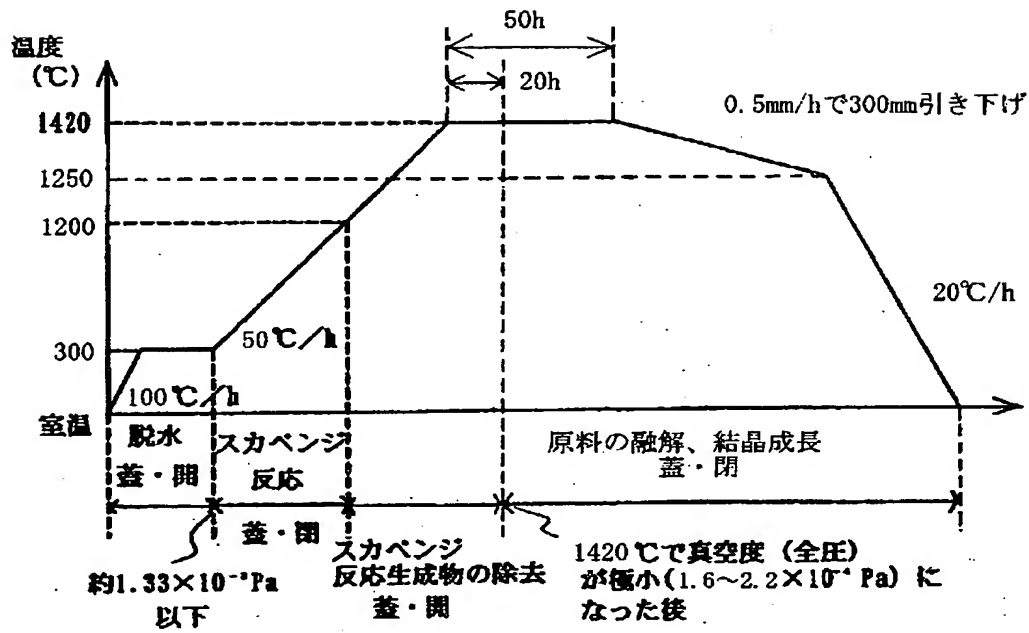
【図 3】



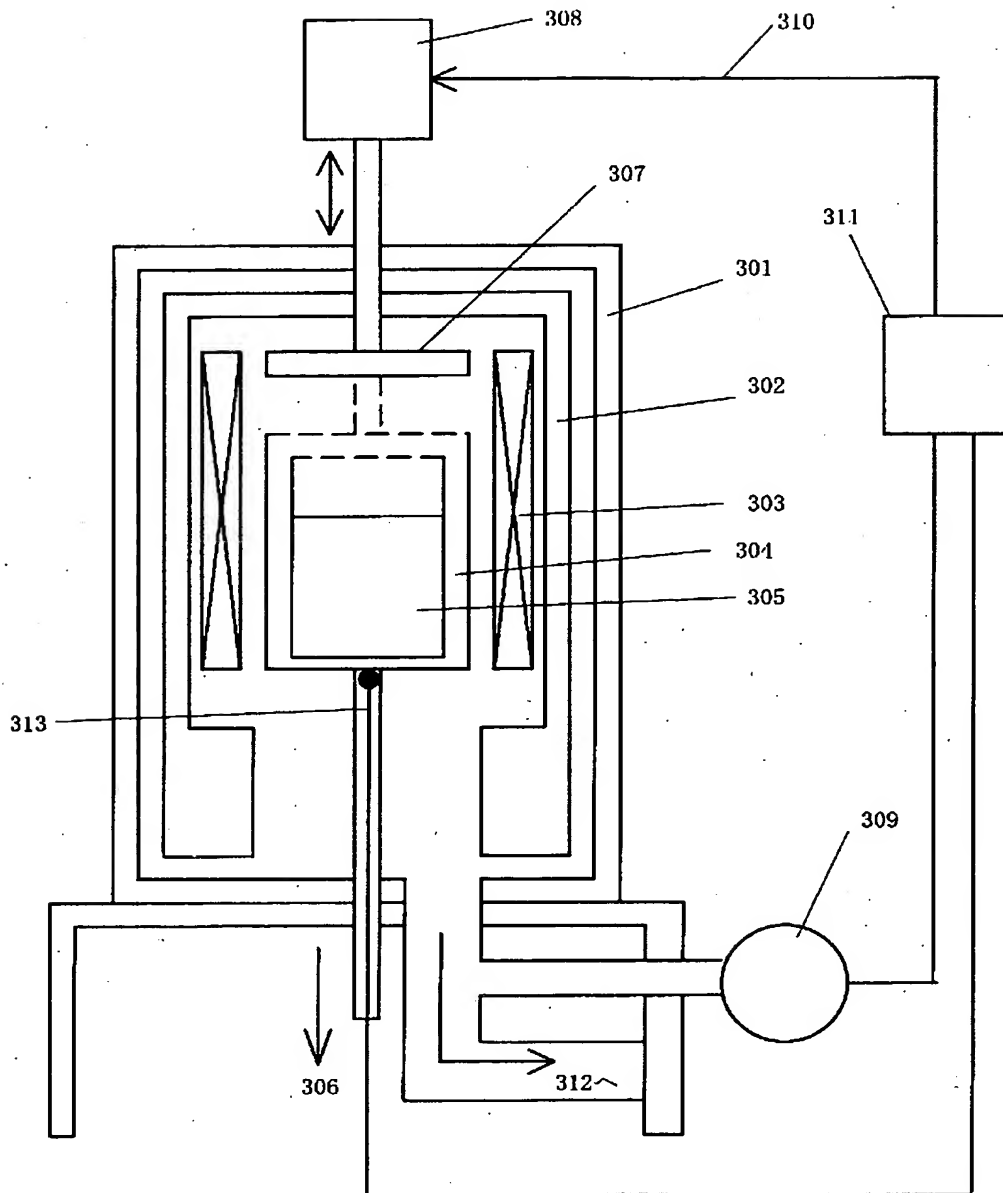
【図 4】



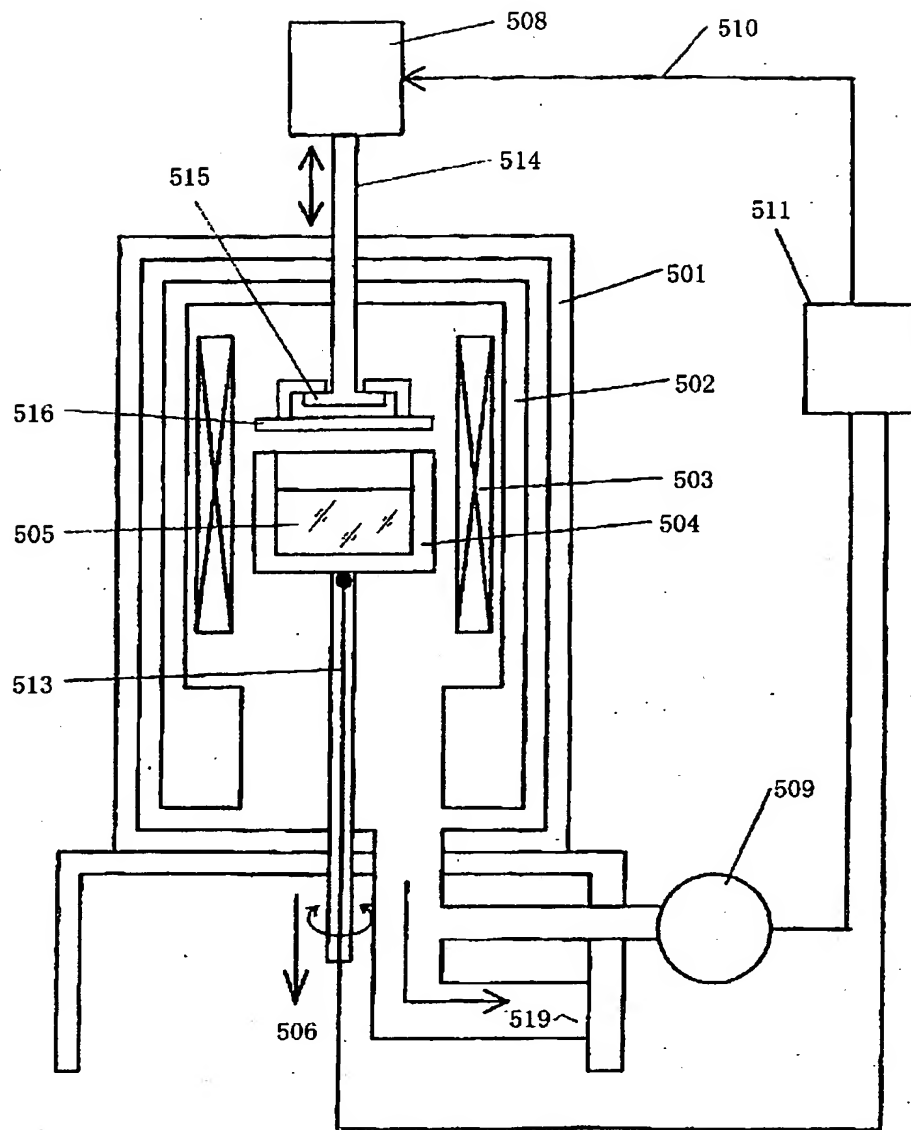
【図5】



【図 6】

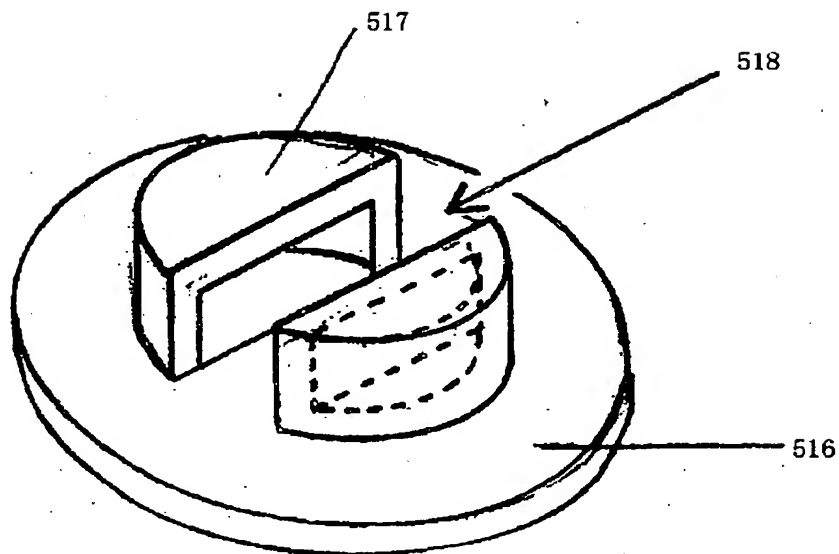


【図 7】

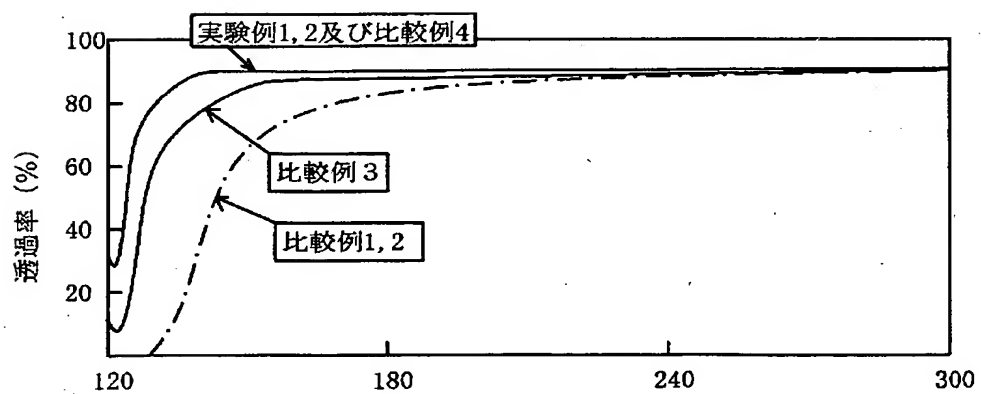




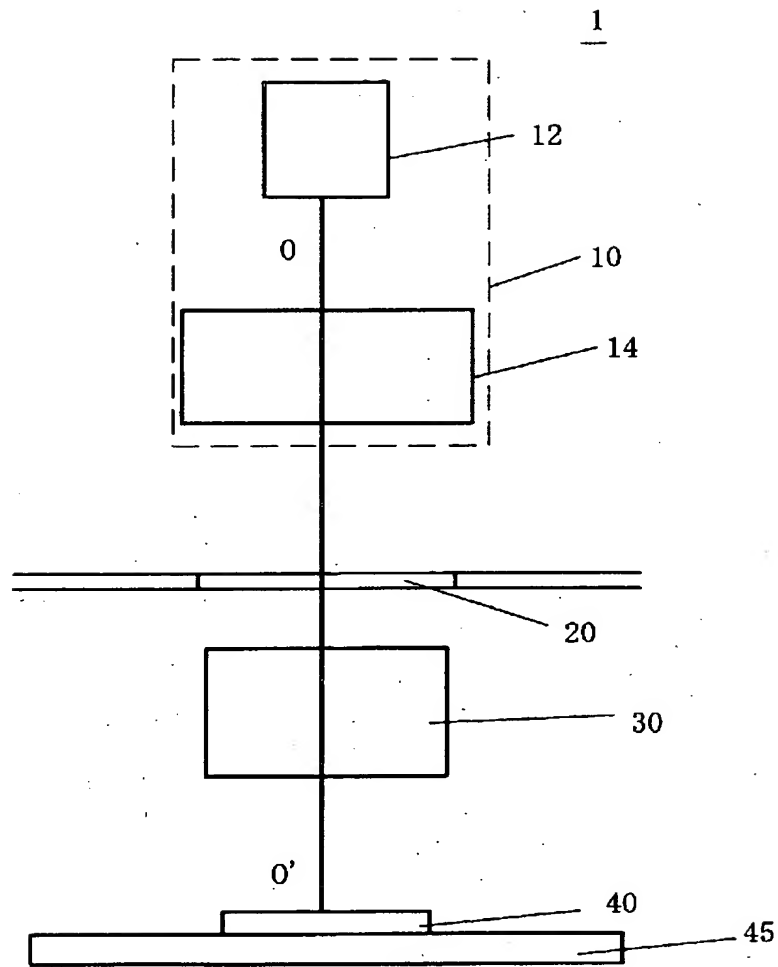
【図 8】



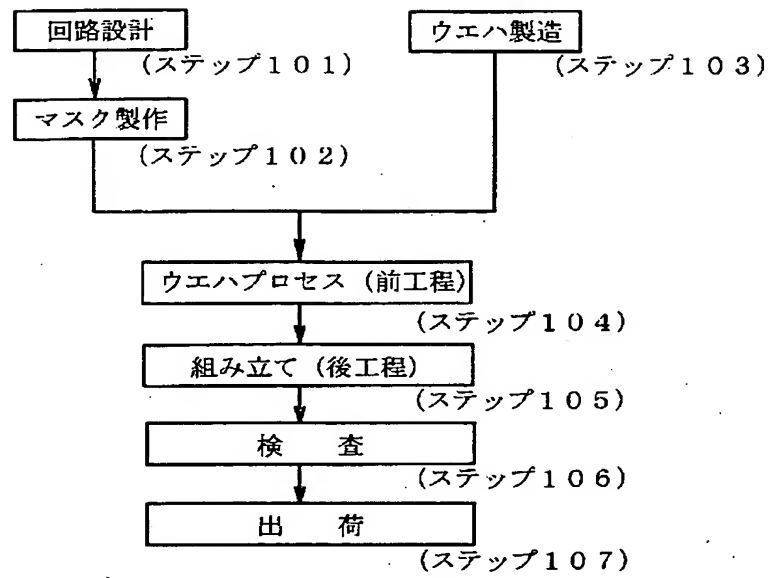
【図 9】



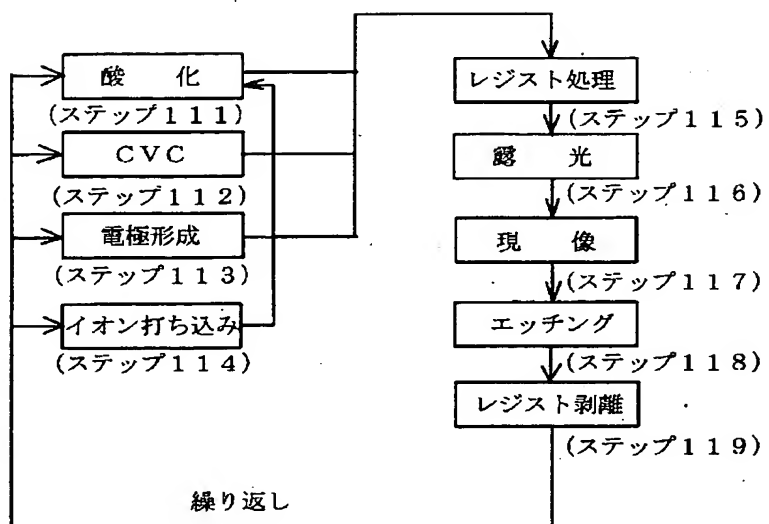
【図 10】



【図 1 1】



【図 12】



【書類名】            要約書

【要約】

【課題】    結晶製造工程における坩堝の通気性と密閉性の両方を確保してかつ通気性を所望の量に調節可能に構成することによって光学特性の優れた弗化物結晶及びそれから製造される光学素子を提供する。

【解決手段】    弗化物の原料を収納すると共に開閉可能な蓋を有する坩堝を加熱して前記弗化物の原料を脱水する工程と、前記脱水工程時に前記坩堝の蓋を開口して前記坩堝内を排気する工程とを有する弗化物結晶の製造方法を提供する。前記坩堝の蓋は、蓋開閉機構から分離することができるため、坩堝引き下げのときに蓋を閉じた状態で比較的長い距離にわたって引き下げることができる。

【選択図】    図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-022480
受付番号	50200125227
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成14年 2月12日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000001007
【住所又は居所】	東京都大田区下丸子3丁目30番2号
【氏名又は名称】	キャノン株式会社

【代理人】

申請人	
【識別番号】	100110412
【住所又は居所】	東京都中央区八丁堀四丁目9番4号 東京STビル9階佐藤・藤元特許事務所
【氏名又は名称】	藤元 亮輔

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000001007]

1. 変更年月日	1990年 8月30日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都大田区下丸子3丁目30番2号
氏 名	キヤノン株式会社